

**DARSTELLUNG UND REAKTIONEN
VON METALLORGANISCHEN VERBINDUNGEN
MIT SCHWACH KOORDINIERTEN ANIONEN
(BF_4^- , AsF_6^- und SbF_6^-)**

Karlheinz Sünkel

1982

DARSTELLUNG UND REAKTIONEN VON METALLORGANISCHEN
VERBINDUNGEN MIT SCHWACH KOORDINIERTEN ANIONEN

(BF_4^- , AsF_6^- und SbF_6^-)

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Karlheinz Sünkel

aus

München

1982



Berichterstatter: 1. Prof.Dr.Wolfgang Beck

2. Prof.Dr.Heinrich Nöth

Tag der mündlichen Prüfung: 28.7.1982

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 1979 bis Januar 1982 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Prof.Dr.Wolfgang Beck

danke ich herzlich für anregende Diskussionen und Ratschläge sowie für das mir stets entgegengebrachte Wohlwollen.

Herrn Dr.U.Schubert und seinen Mitarbeitern danke ich für ihre Bemühungen um die Bestimmung der Struktur von 35. Mein Dank gilt auch Herrn J.Geisenberger, Herrn E.Ambach, Herrn M.Braun, Frl.U.Blaschek und Frl.C.Fischer für ihre Mitarbeit im Rahmen ihres Fortgeschrittenenpraktikums. Schließlich danke ich Herrn K.Raab und den übrigen Mitgliedern des Arbeitskreises, die mir in wertvollen Diskussionen bei der Aufklärung mancher Probleme geholfen haben, und Herrn B.Wrackmeyer, Herrn G.Urban und Frl.E.Eichin für die Aufnahme von Fourier-NMR-Spektren und Frau G.Hanatschek für die zum Teil schwierige Anfertigung der IR-Spektren.

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Vorwort	4
B. Allgemeiner Teil	7
I. Einleitung	7
II. Umsetzung von Tritylsalzen mit verschiedenen Hydrido- und Methyl-Komplexen	9
II.1. Tricarbonylcyclopentadienylmolybdän-Komplexe	9
II.2. Dicarbonylcyclopentadienylphosphan- und phosphit- Komplexe	12
II.3. Kobaltcarbonyl-Komplexe	15
II.4. Rhodium- und Iridiumcarbonyl-Komplexe	16
II.4.1. Monocarbonyltris(triphenylphosphan)iridium- und -rhodium-Verbindungen	16
II.4.2. Carbonyldihydridobis(phosphan)iridium-Komplexe	18
II.5. Dicyclopentadienyl-Komplexe	23
II.6. Umsetzung von Carbonyl-cyclopentadienyl-methyl- Komplexen	24
III. Umsetzungen der BF_4^- , AsF_6^- und SbF_6^- -Komplexe mit verschiedenen Donorliganden	33
III.1. Mit N- und P-Donoren	33
III.2. Mit O- und S-Liganden	36
III.3. Umsetzungen mit Alkinen	42
III.4. Reaktion der Alkin-Komplexe mit Halogenidionen	49
III.5. Umsetzung mit neutralen Carbonyl- und Cyclopenta- dienyl-Komplexen	54
III.5.1. Reaktion mit Übergangsmetallmethylverbindungen	54
III.5.1.a. Umsetzung mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Me}$	60
III.5.1.b. Umsetzung mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Me}$	63
III.5.1.c. Umsetzung von <u>1c</u> mit $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$	63
III.5.1.d. Umsetzung von <u>2</u> mit $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$	64
III.5.2. Umsetzung von <u>1a</u> und <u>1c</u> mit Acetyl-Komplexen	64
III.5.3. Umsetzungen mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ und Nickelocen	67
III.6. Sonstige Reaktionen	69
III.6.1. Umsetzung von <u>2</u> mit Natriumtetraphenylborat	69
III.6.2. Umsetzung von <u>10</u> mit Xenon	70
III.6.3. Reaktion von <u>10</u> mit Joddampf	71

C. Experimenteller Teil	72
I. Arbeitsmethodik	72
II. Meßgeräte	72
III. Ausgangsverbindungen	73
IV. Darstellung der Verbindungen <u>1</u> bis <u>43</u>	76
1. Umsetzungen von <u>Ia-I d</u> mit Tritylsalzen, allgemeine Arbeitsmethodik	76
2.1. Reaktion von $\text{HCo}(\text{CO})_4$ mit Ph_3CSbF_6	77
2.2. Reaktion von $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ mit Ph_3CBF_4	77
3. Carbonyltris(triphenylphosphan)rhodiumtetrafluoroborat	78
4. Carbonyltris(triphenylphosphan)iridiumtetrafluoroborat	78
5. Carbonyltetrafluoroborodihydridobis(triphenylphosphan)iridium	79
6.1. Umsetzung von Cp_2WH_2 mit Ph_3CBF_4 bzw. Ph_3CAsF_6	79
6.2. Umsetzung von Cp_2ReH mit Ph_3CBF_4	79
7.1. Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ mit Ph_3CBF_4	80
7.2. Umsetzung von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ mit Ph_3CBF_4	80
7.3. Umsetzung von $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ mit Ph_3CBF_4	80
8. Umsetzung mit N- und P-Donorliganden. Allgemeine Arbeitsvorschrift	81
8.1. Umsetzung von <u>5</u> mit Acetonitril	81
9. $[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{S})]^+\text{BF}_4^-$	82
10.1. $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2(\mu\text{-S}_2\text{C=NCH}_2\text{Ph})$	83
10.2. $[\text{CpW}(\text{CO})_3]_2(\mu\text{-S}_2\text{C=NCH}_2\text{Ph})$	83
10.3. Umsetzung von <u>1b</u> mit $[\text{PhCH}_2\text{NH}_3]^+[\text{S}_2\text{CNHCH}_2\text{Ph}]^-$	83
11. $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{H}_2\text{O})]^+\text{BF}_4^-$	84
12. $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{OCMe}_2)]^+\text{BF}_4^-$	84
13. Umsetzung von <u>1c</u> mit Schwefelkohlenstoff	84
14. Umsetzung von <u>1b</u> mit Schwefel	85
15.1. Umsetzungen von <u>2-4</u> mit den Alkinen PhCCPh , MeCCMe und PhCCH . Allgemeine Arbeitsvorschrift.	85
15.2. $[\text{CpMo}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{HCCH})]^+\text{BF}_4^-$	86
15.3. Umsetzung von <u>2</u> mit Phenylacetylen bei 20°C	86
15.4. Umsetzung von <u>2</u> mit Acetylen bei Temperaturen über -28°C	86

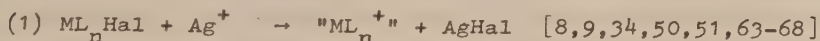
15.5. Umsetzung von <u>2</u> mit Acetylendicarbonsäure- dimethylester	87
15.6. Umsetzung von <u>2</u> mit 1-(N-diethylamino)propin	88
16. Reaktionen von <u>11</u> mit Alkinen	88
17.1. Umsetzung von <u>26</u> mit LiCl	88
17.2. Umsetzung von <u>31</u> mit LiCl	89
17.3. Umsetzung von <u>29</u> mit LiCl	89
18. $[(\text{CpMo}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO})]^+\text{BF}_4^-$	89
19.1. Umsetzung von <u>1a</u> mit Pentacarbonylmethylmangan	90
19.2. Umsetzung von <u>1c</u> mit Pentacarbonylmethylmangan	90
20. Umsetzung von <u>1a</u> mit Pentacarbonylmethylrhenium	91
21. Umsetzung von <u>1c</u> mit $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$	91
22. Umsetzung von <u>2</u> mit $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$	92
23. $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{O-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]^+\text{SbF}_6^-$	92
24. $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{C}(\text{CH}_3)\text{O-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]^+\text{BF}_4^-$	93
25. $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-Co}(\text{CO})_2\text{Cp}]^+\text{BF}_4^-$	93
26.1. Umsetzung von <u>1a</u> mit Nickelocen	93
26.2. Umsetzung von <u>1b</u> mit Nickelocen	94
27. $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)]^+\text{BPh}_4^-$	94
28. Reaktion von <u>10</u> mit Jod	94
D. Literaturverzeichnis	97
E. Zusammenfassung	106

A. Vorwort

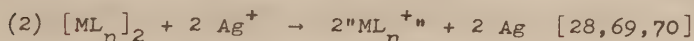
Der Einsatz verschiedenartiger metallorganischer Verbindungen in der Katalyse organischer Reaktionen (z.B. Polymerisation von Alkenen und Alkinen, Hydrierungen, Fischer-Tropsch-Synthese, Olefin-Metathese usw.) führte schon bald zu der Frage nach den eigentlich katalytisch wirksamen Komplexen. Die Vorstellung, daß ein Komplex umso wirksamer ist, je leichter ein Substrat in seine Koordinationssphäre eindringen kann, führte zu dem Konzept der metallorganischen Verbindungen mit schwach koordinierten Donorliganden [1]. Nachdem solche Systeme mit "weichen" Metallatomen und "harten" Liganden erst einmal isoliert und charakterisiert werden konnten, wurde das Konzept auch auf andere, katalytisch weniger oder nicht wirksame Systeme übertragen. Einerseits ging es um die Isolierung solcher Verbindungen selbst, andererseits um ihre Verwendung als wertvolle Ausgangssubstanzen in der präparativen metallorganischen Chemie hauptsächlich für die Synthese von Olefin- und Acetylen-Komplexen [2-12] - gelegentlich aber auch für die Stabilisierung von im freien Zustand nicht isolierbaren Systemen [13]. Am meisten untersucht wurde das System $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]^+$ mit seinen phosphansubstituierten Derivaten [12, 14-32] und diverse Edelmetall-Komplexe [z.B. 1, 9, 33-36]. Als schwache Donorliganden wurden meist Acetonitril [5, 37-40], Aceton [8, 24, 33, 40, 41], Tetrahydrofuran [12, 20, 25, 29, 42, 43], Wasser [14, 22, 33, 44, 45], Methanol [12, 41, 46-48], Schwefeldioxid [13, 30, 49, 50] und sogenannte "nichtkoordinierende" Anionen wie ClO_4^- [33, 35, 48, 51, 52],

CF_3CO_2^- [3, 14, 53-55], CF_3SO_3^- [56-58], BF_4^- , EF_6^- (E=P, As, Sb) [13-15, 56, 59-63] verwendet. Für die Darstellung solcher Verbindungen wurden verschiedene Methoden eingesetzt:

a) Halogenidabstraktion mittels Ag^+ :



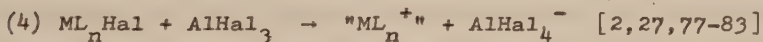
b) Oxidation mittels Ag^+ :



c) Protonierung von Hydrido- und Alkyl-Komplexen:



d) Halogenidabstraktion mit Aluminiumhalogeniden:



Daneben kamen noch verschiedene Abstraktionsmethoden von Halogenid durch Ti^+ [31, 32] oder von Alkyl- bzw. Hydridliganden mittels Triphenylmethylcarbeniumionen oder von Carbonylliganden durch Bestrahlung [84] und Oxidationsmethoden mittels O_2 [17, 22], Fe^{3+} [23], Ph_3C^+ [26], elektrischen Strom [85], NO^+ [39] oder p-Chinon [29] zum Einsatz.

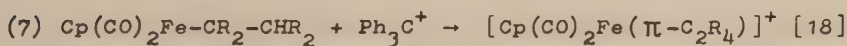
Alle Methoden haben ihre Vorteile und Nachteile und sind nicht universell anwendbar. Das liegt zum Teil daran, daß die verwendeten Donorliganden doch nicht so "schwach" koordinieren und sich nicht von den neu einzuführenden Liganden verdrängen lassen, andererseits können die noch im System befindlichen Abstraktions- oder Oxidationsreagenzien mit den neuen Komple-

xen reagieren und zu Produktgemischen führen. Ein weiteres Problem stellt bei langsamen Reaktionsgeschwindigkeiten die gelegentlich beobachtete Reaktion der ungesättigten " ML_n^+ "-Systeme mit ihren Vorläufern ML_nX zu zweikernigen X-verbrückten Komplexen dar [15, 24, 27, 50, 86, 87]. Die Reaktanden müssen daher im richtigen stöchiometrischen Verhältnis eingesetzt und die reaktiven Systeme von den Ausgangsverbindungen abgetrennt werden. Wir haben uns deshalb zur Darstellung von Komplexen mit den sogenannten "nicht koordinierenden" Anionen für das Verfahren der Hydrid- bzw. Methylabstraktion mit Triphenylmethylcarbeniumsalzen entschieden; die Anionen lassen sich von den anderen schwach koordinierenden Donoren leicht verdrängen, die entstehenden stabilen Methanderivate Ph_3CH bzw. Ph_3CCH_3 lassen sich in der Regel gut abtrennen. In unserem Arbeitskreis wurden die Darstellung und Chemie der Verbindungen $CpM(CO)_3FEF_n$ ($M=Mo, W; EF_{n+1}=BF_4, PF_6$), $IndW(CO)_3FBF_3$ und $Re(CO)_5FBF_3$ [56] eingehend untersucht. In dieser Arbeit wird eine Reihe weiterer Cyclopentadienyl- und Carbonyl-Komplexe mit BF_4^- - sowie mit AsF_6^- - und SbF_6^- -Liganden beschrieben. Ferner werden die Reaktionen dieser Verbindungen mit einigen N-, P-, O- und S-Donorliganden, schließlich mit Acetylenen und mit neutralen Carbonyl- und Cyclopentadienyl-Verbindungen untersucht.

B. Allgemeiner Teil

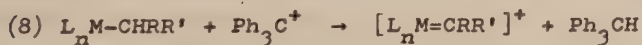
I. Einleitung

Die Verwendung von Triphenylmethylcarbeniumsalzen in der metallorganischen Chemie ist schon über 20 Jahre bekannt [88]. Sie wurden zunächst zur Hydridabstraktion aus Liganden zur Darstellung von π -Aromaten-Komplexen (Gl. 5 und 6) und von π -Olefin-Komplexen (Gl. 7) eingesetzt:



Bei entsprechenden Reaktionen mit Liganden ohne β -ständiges H-Atom sind zwei Reaktionsmöglichkeiten denkbar:

1) α -Hydridabstraktion unter Bildung von Carben-Komplexen

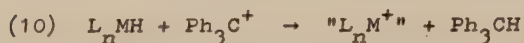


2) Abstraktion des Alkyliliganden unter Ausbildung eines kationischen formalen 16-Elektronensystems



Es zeigte sich nun, daß je nach verwendetem ML_n -System beide Reaktionswege realisiert werden können. So reagieren $\text{CpRe}(\text{PPh}_3)(\text{NO})\text{CH}_2\text{R}$ [90, 91], $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{L})\text{CH}_2\text{OR}$ [92, 93] oder $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe-}$  [94] nach Gl. 8, während $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_2\text{R}$ [94],

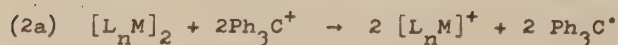
$\text{Cp}_2\text{Ta}(\text{Me})_3$ [95], $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{L})\text{Me}$ [45] oder $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Me}$ [60] sich nach Gl.9 umsetzen. Daß sich auch metallgebundene H-Atome als Hydrid abstrahieren lassen, wurde vor 20 Jahren an $\text{PtHCl}(\text{PEt}_3)_2$ und $\text{IrH}_2\text{Cl}(\text{PEt}_2\text{Ph})_3$ [96] entdeckt, ohne daß die metallorganischen Produkte weiter untersucht wurden. Das Prinzip wurde 10 Jahre später von Sanders aufgegriffen, der die Dihydrido-Komplexe $\text{H}_2\text{M}(\text{PR}_3)_4$ ($\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru}$) verwendete [97]. Die Reaktion nach Gl.10



wurde dann an Cyclopentadienyl-carbonyl- und -nitrosyl-Komplexen des Nb, Cr, Mo, W und Fe ausgebaut [56, 98-100]. Eine weitere Reaktionsmöglichkeit besteht für das Trityl-Kation nach Gl.11



Diese Darstellung eines paramagnetischen Radikalkations wurde von Sanders an einigen Hydrido-phosphit-Komplexen des Kobalts entdeckt [101, 102]. Die Verwendung von Tritylsalzen als Oxidationsmittel



wurde bereits erwähnt.

In welcher Weise Tritylsalze mit weiteren Hydrido- und Methyl-Komplexen reagieren, soll im folgenden diskutiert werden.

II. Umsetzung von Tritylsalzen mit verschiedenen Hydrido- und Methyl-Komplexen

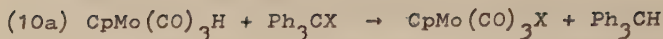
Folgende Hydride und Methylverbindungen wurden mit den Carbeniumsalzen Ph_3CX ($\text{X}=\text{BF}_4, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6$) umgesetzt (Tab.1):

<u>Tab.1:Eingesetzte Hydrido- und Methyl-Komplexe L_nMR</u>		
Nr.	ML_n	R
<u>Ia</u>	$\text{CpMo}(\text{CO})_3$	H
<u>Ib</u>	$\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3$	H
<u>Ic</u>	$\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{P}(\text{OPh})_3$	H
<u>Id</u>	$\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{PEt}_3$	H
<u>IIa</u>	$\text{Co}(\text{CO})_4$	H
<u>IIb</u>	$\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$	H
<u>III</u>	$\text{Rh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	H
<u>IV</u>	$\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$	H
<u>V</u>	$\text{H}_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$	H
<u>VI</u>	HWCp_2	H
<u>VII</u>	ReCp_2	H
<u>VIII</u>	$\text{CpMo}(\text{CO})_3$	Me
<u>IX</u>	$\text{CpW}(\text{CO})_3$	Me
<u>X</u>	$\text{CpFe}(\text{CO})_2$	Me

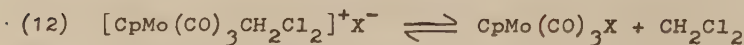
Im einzelnen wurden folgende Ergebnisse erhalten.

II.1. Tricarbonylcyclopentadienylmolybdän-Komplexe

In Ergänzung zu den von K.Schlöter eingehend untersuchten Verbindungen wurden auch die Hexafluoroarsenat- und -antimonat-Komplexe 1b und 1c dargestellt:

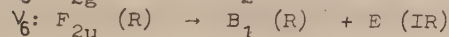
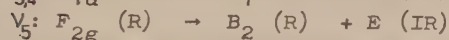
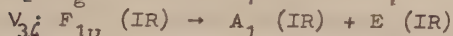
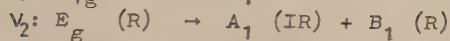
1a1a X = FBF₃³1b X = FAsF₅1c X = FSbF₅

Bei Temperaturen zwischen -50° und -30°C fallen zunächst purpurviolette Niederschläge aus, die erst nach längerem Trocknen die vom BF₄-Komplex 1a bekannte leuchtend violette Farbe annehmen. Durch Fällen der überstehenden Reaktionslösung mit Hexan werden sofort blauviolette Niederschläge erhalten. Man kann annehmen, daß sich in Fortsetzung des Trends vom BF₄- zum PF₆-Komplex [56] Verbindungen mit koordiniertem Methylenchlorid bilden. So konnte bei tiefen Temperaturen ein CH₂Cl₂-Komplex [CpW(CO)₃CH₂Cl₂]⁺PF₆⁻ isoliert werden. Da AsF₆⁻ und SbF₆⁻ noch schwächere Donoren sein sollten als PF₆⁻, müßten sie ebenfalls durch CH₂Cl₂ verdrängt werden. Durch das Trocknen oder Waschen mit Hexan wird das Methylenchlorid aus dem Gleichgewicht



entfernt, das Anion X⁻ kann in die Koordinationssphäre eindringen.

Die einzähnige Koordination des oktaedrischen EF₆⁻-ions sollte seine Symmetrie auf C_{4v} erniedrigen und im IR-Spektrum zu einer Aufspaltung der ν(E-F)-Banden führen [56, 103, 104].



Dies wird tatsächlich beobachtet. Das erhaltene Aufspaltungsmuster mit einer versuchsweisen Zuordnung ist zusammen mit einigen Vergleichsdaten aus der Literatur in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2: $V(E-F)$ -Banden (cm^{-1}) in Nujol

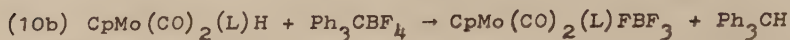
O_h	A_{1g}	E_g	F_{1u}	F_{1u}	F_{2g}	F_{2u}	Ref.
CsAsF_6	685	576	699	392	372	?	105
LiSbF_6	668	558	669	350	294	?	105
C_{4v}	A_1^1	A_1^2	A_1^3	E^3	A_1^4	E^4	E^5
<u>1b</u>	699	512	669	726	384	395	367
<u>1c</u>	662	?	642	679	?	376	?
$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{FAsF}_5$	710		676	725			13
$\text{Re}(\text{CO})_5\text{FAsF}_5$	712		675	730			13
$\text{CpCr}(\text{NO})_2\text{FAsF}_5$	702		670	722			50

Die Zuordnung der A_1^2 - und A_1^4 -Banden ist mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, da im selben Gebiet $\delta(\text{M-CO})$ - und $\nu(\text{M-C})$ -Banden auftreten.

Eine in den ebenfalls koordinierten AsF_6^- bzw. SbF_6^- enthaltenden Verbindungen SnMe_3EF_6 [106] beobachtete Symmetrierniedrigung nach $D_{4h}(\text{AsF}_6)$ bzw. $C_{2v}(\text{SbF}_6)$ kann aufgrund der IR-Daten nicht ausgeschlossen werden. 1b und 1c sind nämlich so feuchtigkeitsempfindlich, daß geringste Wasserspuren beim Verreiben mit Nujol immer dazu führen, daß auch unkoordiniertes Anion vorliegt. Dies kann, wie aus Tab. 2 ersichtlich, dazu führen, daß eine F_{1u} -Bande von unkoordiniertem Anion eine A_1^1 -Bande des koordinierten Anions vortäuscht.

Die übrigen spektroskopischen Daten von 1b und 1c sind in Tab.4 aufgeführt.

II.2. Dicarbonylcyclopentadienylphosphan- und -phosphit-Komplexe



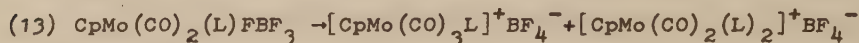
Ib-Id

2 L = PPh_3

3 L = P(OPh)_3

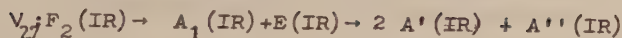
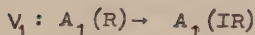
4 L = PEt_3

Bei der Umsetzung der Hydride Ib-Id nach Gl.10b bei -55° bis -40°C entstehen die blauvioletten Verbindungen 2 - 4. Im festen Zustand sind sie bei -78°C unter Argon mehrere Wochen unzerstört haltbar. In CH_2Cl_2 bilden sich jedoch unter Ligandenübertragung stabile Salze, deren Kationen 18-Elektronensysteme sind:



Ähnliche Reaktionen reaktiver Systeme wurden von verschiedenen Autoren berichtet [10,30,71,97,100,107]. Die nach Gl.13 erhaltenen Produkte wurden durch Umsetzung der Verbindungen 1 - 4 mit den Liganden L gezielt hergestellt und durch Vergleich der IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Daten identifiziert (vgl. Teil III).

Die Koordination des Tetrafluoroborations in 2 - 4 läßt sich wie auch bei 1a [56] im IR-Spektrum nachweisen (Tab.3). Es dürfte Symmetriee erniedrigung von T_d nach C_{3v} vorliegen. Eine Symmetrieänderung nach C_s -wie am $\text{Re(CO)}_5\text{BF}_4$ beobachtet [60]-läßt sich aufgrund der Überlagerung von Phosphanbanden im $\nu(\text{B-F})$ -Bereich allerdings nicht ausschließen.



Tab. 3: $\nu(^{11}B-F)$ -Banden (cm^{-1}) in Nujol

T_d	A_1	F_2^2	F_2^7	Ref.
Alkali ⁺ BF ₄ ⁻	769	984	524	108
C_{3v}	A_1^1	A_1^2	E^2	
Cr(CO) ₃ (PMe ₃)(CMe) ₂ BF ₃	745	910	1110	59
<u>1a</u>	722	884	1130	56
<u>2</u>	732	901	1119	
<u>3</u>	723	?	1143	
<u>4</u>	730	891	1137br	

Nimmt man die Stärke der Aufspaltung $\Delta\nu = \nu(E^2) - \nu(A_1^1)$ als ein Maß für die Festigkeit der Koordination, so kommt man zu folgender Abstufung:

$$\Delta\nu: 2 > \underline{1a} > \underline{4} > \underline{2}$$

Es lassen sich offenbar zwei Trends herauslesen. Zum einen begünstigt eine gute π -Akzeptorstärke von L die Stärke der Bindung zum BF₄ ($2, \underline{1a} > \underline{4}, \underline{2}$), zum anderen sind auch sterische Faktoren nicht zu vernachlässigen: der mehr Platz beanspruchende PPh₃-Ligand führt zu schwächerer Koordination als beim an und für sich schwächeren π -Akzeptor PET₃ ($\underline{4} > \underline{2}$). Für die relative Lage der $\nu(CO)$ -Frequenzen und der $\delta(Cp)$ -Verschiebungen (vgl. Tab. 4) sind dagegen offensichtlich nur elektronische Effekte maßgebend:

$$\nu(CO): 2 > \underline{2} > \underline{4} \quad \delta(C_5H_5): 2 < \underline{2} < \underline{4}$$

Aus der relativen Intensität der beiden $\nu(CO)$ -Banden läßt

sich der Winkel zwischen den CO-Gruppen in 2 - 4 abschätzen [109]. In Lösung bei Raumtemperatur scheint daher 2 in der trans-Konfiguration vorzuliegen, während in 2 und 4 cis-Struktur bevorzugt ist.

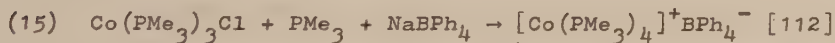
Einige interessante Ergebnisse erhält man aus einer Tieftemperatur ^{31}P -NMR-Untersuchung von 2 - 4. Die Gruppierung $\text{R}_3\text{P-Mo-F-B-F}_3$ läßt ein AMXY_3 oder AMXX'_3 -Spinsystem und darum ein kompliziertes NMR-Spektrum erwarten, was auch tatsächlich der Fall ist. Bei -60°C lassen sich bei allen drei Verbindungen Pseudodoublets und schwache unaufgelöste Multipletts bei höherem Feld nachweisen. Bei Temperaturerhöhung verbreitern sich die "Doublets" und gehen schließlich in Pseudo-Quintetts über. Die Multipletts bei höherem Feld werden dabei intensiver und nehmen ebenfalls eine quintettartige Struktur an. Dies steht in Einklang damit, daß bei tiefer Temperatur ein F-Atom relativ fest koordiniert ist (Kopplung von 1 Phosphor mit 1 Fluor); bei Temperatursteigerung beginnt das BF_4 zu rotieren, bis schließlich ein P-Atom vier äquivalente F-Atome "sieht". Das Auftreten von 2 Signalgruppen läßt sich mit dem Vorliegen von cis-trans-Isomeren erklären, wobei die Multipletts bei tieferem Feld den cis-Isomeren zukommen sollten. Die Ausgangshydrate liegen bei tiefer Temperatur bevorzugt in der cis-Form vor [110], bei tiefer Temperatur sollten also zunächst auch die cis-Isomere von 2, 3 und 4 entstehen.

II.3. Carbonylkobalt-Komplexe

Durch Umsetzung nach Gl.10c



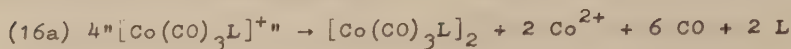
sollten (wenigstens formal) vierfach koordinierte Kobaltkationen zugänglich sein. Solche wahrscheinlich planaren Systeme sind am Kobalt, allerdings nur in carbonylfreien Komplexen, bekannt:



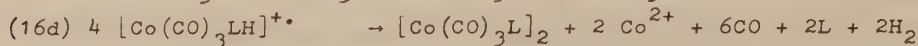
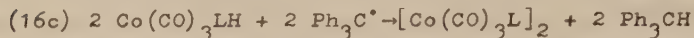
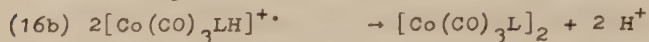
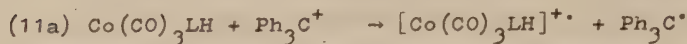
Ein carbonylhaltiges CoL_4 -Kation mit koordiniertem Anion, $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{OCIO}_3$, wurde von Peone und Vaska erhalten [34]. Die Reaktion der Hydrido-phosphit-Komplexe HCoL_4 ($\text{L}=\text{PPh}(\text{OEt})_2$, $\text{PPh}(\text{OMe})_2$, $\text{P}(\text{OPh})_3$) mit Tritylsalzen führt, wie bereits oben erwähnt (Gl.11) zu paramagnetischen Radikalkationen [102]. Marko setzte Tritylradikale mit $\text{HCo}(\text{CO})_4$ um und erhielt neben Ph_3CH nur $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [113].

Kobaltcarbonylhydrid wurde mit Ph_3CSbF_6 in einem CH_2Cl_2 /Hexan-Gemisch bei -78°C versetzt und die Temperatur langsam auf -40°C erhöht. Im IR-Spektrum ließ sich die Abnahme der Konzentration von Ph_3C^+ nachweisen; die Aufarbeitung der Reaktionslösung ergab $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, während im Niederschlag kein carbonylhaltiges, wohl aber ein SbF_6 -haltiges Produkt enthalten war. Analog entstehen $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ und $\text{Co}(\text{BF}_4)_2$ aus der Umsetzung von $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3$ mit Ph_3CBF_4 .

Demnach erfolgt hier eine sofortige Disproportionierung zu Co^0 und Co^{II} , entsprechend:



Denkbar ist auch ein zu Gl. 11 analoger Reaktionsweg, wobei sich möglicherweise Folgereaktionen abspielen:

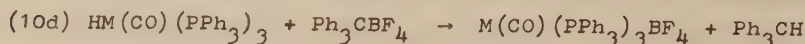


Zusammenfassend kann gesagt werden, daß drei oder vier Carbonylliganden am Kobalt die Stabilität des postulierten CoL_4^+ -Erstproduktes soweit erniedrigen, daß es nicht mehr faßbar erscheint. Erst durch Substitution mit einem weiteren Phosphanliganden wie in Vaska's $\text{Co}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2\text{OClO}_3$ wird ein Komplex mit koordiniertem Anion zugänglich.

II.4. Rhodium- und Iridiumcarbonyl-Komplexe

II.4.1. Monocarbonyltris(triphenylphosphan)iridium- und -rhodium-Verbindungen

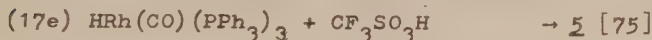
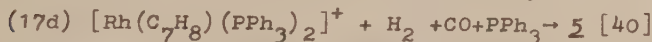
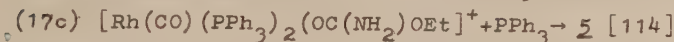
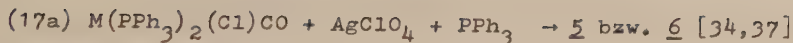
Die nach Gl. 10d zu erwartenden Verbindungen 5 und 6 sind schon seit längerem bekannt.



III, IV

5 M=Rh 6 M=Ir

Sie wurden mit z.T. anderen Anionen durch folgende Umsetzungen erhalten:

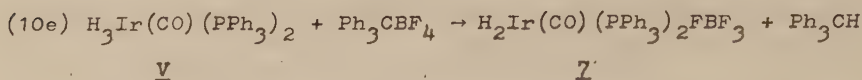


Auch wir erhielten 5 und 6 nach Gl.10d .Die IR-Daten sind in Tab.4 aufgeführt.Sie stimmen nicht exakt mit den Literaturdaten(5: $\nu(\text{CO})=2010 \text{ cm}^{-1}$ [62,114],6: $\nu(\text{CO})=1995 \text{ cm}^{-1}$ [37,115]) überein.Das Auftreten von offensichtlich zwei Isomeren bei 5 im festen Zustand(IR) ist noch ungeklärt.Eventuell liegt $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]^+$ als Folgeprodukt vor [61].Auffällig bei beiden Verbindungen 5 und 6 ist,daß sie trotz ihrer allgemeinen Stabilität (luftstabil! [62]) schnell mit KBr bzw. dem CsCl der Küvettenplatten zu den $\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{Hal-}$ verbindungen abreagieren.Es ist bekannt,daß die verwandte Verbindung $[\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_3]^+\text{ClO}_4^-$ in Gegenwart von Cl^- -Ionen in Lösung $\text{trans-Rh}(\text{CO})\text{Cl}(\text{PPh}_3)_2$ liefert [61]. Das Auftreten von zwei Formen(α und β) bei den Ausgangshydriden III und IV ist bekannt [116];solche Isomeren kommen vielleicht auch hier vor.

Den IR-Spektren ist ferner zu entnehmen,daß weder in 5 noch in 6 koordiniertes BF_4 vorliegt.Dies ist anscheinend durch den großen sterischen Anspruch der drei PPh_3 -Liganden bedingt.In $\text{Rh}(\text{CO})_2(\text{N-N})\text{BF}_4$ ($\text{N-N} = 2,9\text{-dimethyl-1,10-phenanthrolin}$) [61] und $\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{BF}_4$ [62] konnten allerdings Hinweise auf eine Koordination des BF_4 -ions gefunden werden.

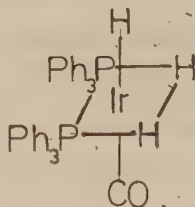
II.4.2. Carbonyldihydridobis(phosphan)iridium-Komplexe

Die Umsetzung des Trihydrido-Komplexes V mit Ph_3CBF_4 sollte zu 7 führen:

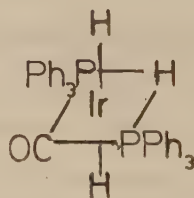


Die zu 7 analoge Perchloratverbindung ist in der Literatur beschrieben. Malatesta et al. [116] konnten $\text{H}_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{ClO}_4$ durch Protonierung von V oder aus $\text{HIr}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ mit Perchlorsäure erhalten.

Wir konnten bei der Umsetzung von V nach Gl. 10e in CH_2Cl_2 bei -30°C 7 in schneller Reaktion als hellgelbes, sehr hygroskopisches Pulver isolieren. Die Analyse der IR- und NMR-Spektren erweist sich als außerordentlich schwierig, da eine Vielzahl von Isomerie-Möglichkeiten vorliegt. Bereits das Ausgangshydrid liegt nach Harrod und Yorke [117] als Gemisch von fac- H_3 -cis- $(\text{PPh}_3)_2$ -Va und mer- H_3 -trans- $(\text{PPh}_3)_2$ -Vb vor:

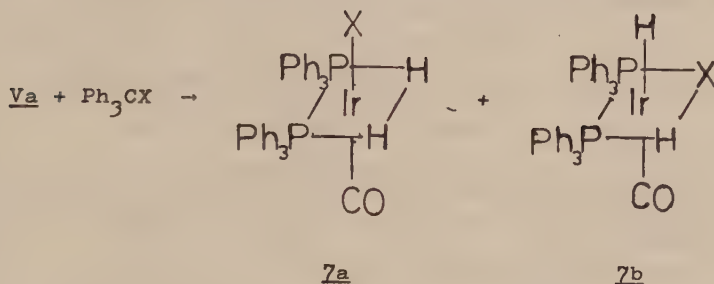


Va

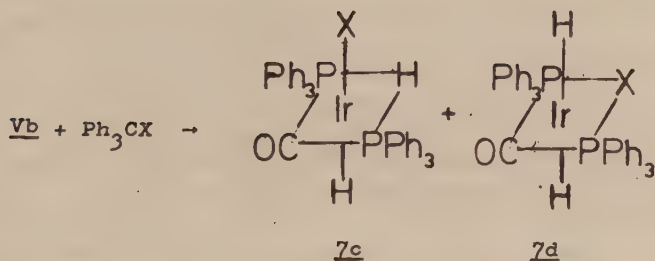


Vb

Durch Hydridabstraktion aus Va lassen sich also die Isomeren 7a und 7b erhalten:



Aus Vb sollten sich dagegen die weiteren Isomeren 7c und 7d bilden:



Sofern man nicht weitere Umlagerungen annimmt, sind also vier Produkte zu erwarten.

IR-spektroskopische Befunde

Im $\nu(\text{CO})/\nu(\text{Ir-H})$ -Bereich sind drei Banden zu beobachten, die wie folgt zugeordnet werden:

$$\nu(\text{Ir-H}) = 2260\text{w}, 2118\text{vs} \quad \nu(\text{CO}) = 2020\text{vs} \quad (\text{cm}^{-1})$$

Es wird keine Bande im Gebiet $1700\text{--}2000 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet. Dies spricht gegen eine trans-Anordnung der Hydridliganden [117]. Auffällig ist die hohe Wellenzahl einer $\nu(\text{Ir-H})$ -Bande. Ähnlich

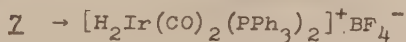
hohe Frequenzen wurden für $[(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{Cl})\text{IrL}]^+$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, THF , CF_3SO_3^- , BF_4^-) beschrieben [57]. Für den um ein PPh_3 "reicheren" Komplex $[\text{H}_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ [75] gibt Wilkinson $\nu(\text{Ir-H}) = 2170/2115 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{CO}) = 2005 \text{ cm}^{-1}$ an. Der ein CO mehr enthaltende Komplex $[\text{H}_2\text{Ir}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+\text{PF}_6^-$ [118] zeigt vier Banden: $\nu(\text{Ir-H}) = 2180/2155 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu(\text{CO}) = 2085/2050 \text{ cm}^{-1}$. Für den Perchlorat-Komplex $\text{H}_2\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2\text{ClO}_4$ [116] werden drei Banden in diesem Gebiet angegeben (2165, 2085 und 2050 cm^{-1}). Wegen der hohen Wasserempfindlichkeit ließ es sich nicht vermeiden, daß teilweise ein Aqua_2 -Komplex gebildet wurde ($\nu(\text{OH}) = 3465\text{m}, 3396\text{m}$). Dies führt dazu, daß auch unkoordiniertes BF_4^- ($\nu(\text{B-F}) = 1060\text{m}, \text{br}$) gefunden wird. Ansonsten lassen sich zwei Banden bei 1256 cm^{-1} und 731 cm^{-1} eventuell koordiniertem BF_4^- zuordnen; andere Banden sind durch PPh_3 - und $\delta(\text{Ir-H})$ -Absorptionen überdeckt. Damit läßt sich nichts Eindeutiges über die Art der Koordination des BF_4^- -ions aussagen.

NMR-spektroskopische Ergebnisse

Im Hochfeldbereich des ^1H -NMR-Spektrums von **2** in CD_2Cl_2 lassen sich zwei größere und zwei eng benachbarte kleinere Signalgruppen beobachten. Die beiden größeren Multipletts, die man u.U. als Dubletts ($J=5\text{Hz}$) von Tripletts ($J=18\text{Hz}$) interpretieren kann, sind bei $\delta = -6.32$ und -24.19ppm , die beiden kleineren bei -7.0 und -23.5ppm angeordnet. Nach etwa einwöchigem Stehen bei 25°C ist nur noch ein Triplett ($J = 15\text{Hz}$) bei $\delta = -9.72\text{ppm}$ zu sehen. Das Hochfeldsignal ist einer trans H-Ir-FBF_3 -Gruppe zuzuordnen [57]. Die beiden

schwächeren Signale sind u.U. auf einen Aqua-Komplex zurückzuführen, das Triplett auf eine wie bei den Verbindungen

1 - 4 beobachtete Carbonylübertragungsreaktion:

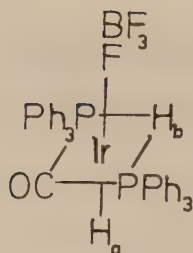


7Z

Im ^{31}P -NMR-Spektrum von 7 zeigen sich zunächst zwei Signale unterschiedlicher Intensität bei $\delta = 19.17$ und 17.83ppm ; nach einiger Zeit taucht ein neues Signal bei 4.48ppm auf, das schließlich auch wieder verschwindet, bis schließlich neben einer Reihe schwächerer Peaks nur noch ein Signal bei 7.15ppm übrigbleibt.

Zusammenfassend ergibt sich:

- a) es liegen keine trans H-Ir-H - Gruppen vor,
 - b) es existiert eine trans H-Ir-FBF₃ und/oder H-Ir-OH₂⁺-Gruppe
 - c) es handelt sich wahrscheinlich um zwei verschiedene Komplexe, die jeweils eine einzige Sorte von ^{31}P -Kernen enthalten.
- Wegen a) scheidet 7d aus, wegen b) 7a und 7b. Unter den vier in die Diskussion einbezogenen Isomeren bleibt also nur noch 7c mit $\text{X} = \text{BF}_4$ und H_2O übrig.

 Z^I

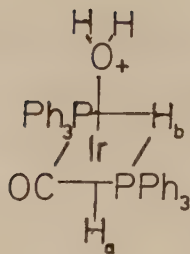
$$\delta(H_a) = -24.19 \text{ ppm}$$

$$\delta(H_b) = -6.32 \text{ ppm}$$

$$\delta(^{31}\text{P}) = 19.17 \text{ ppm}$$

$$J(H_a H_b) = 5 \text{ Hz}$$

$$J(H_a P) = J(H_b P) = 18 \text{ Hz}$$

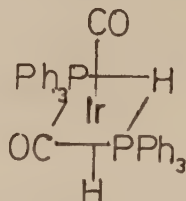
 Z^{II}

$$\delta(H_a) = -23.5 \text{ ppm}$$

$$\delta(H_b) = -7.0 \text{ ppm}$$

$$\delta(^{31}\text{P}) = 17.83 \text{ ppm}$$

Für das entstehende Zersetzungsprodukt wird folgende Struktur vorgeschlagen:

ZZ

Sie erscheint am wahrscheinlichsten, da sie aus Z direkt durch Substitution des BF_3 - bzw. H_2O -Liganden durch CO entsteht, ohne daß irgendwelche Umlagerungen erforderlich sind.

II.5.Dicyclopentadienyl-Komplexe

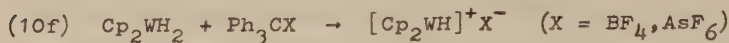
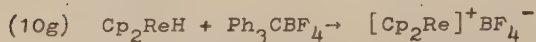
Die Chemie der Metallocene ist ein Thema fast unzähliger Veröffentlichungen. In diesem Zusammenhang interessiert besonders die Reaktivität der Dicyclopentadienylhydride des Molybdän, Wolfram und Rhenium, Cp_2MH_2 ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) bzw. Cp_2ReH . Sie sind gekennzeichnet durch

- a) ihre Basizität, die sich in ihrer Reaktion mit Brönstedt-Säuren [z.B. 119] und Borhalogeniden [120] zu Lewis-Säure-Base-Addukten äußert;
- b) ihre Reaktion mit Alkylhalogeniden, die zu Mono und/oder Dihalogen-Komplexen wie Cp_2MoHBr und Cp_2MoBr_2 [121] führt;
- c) die leichte Abgabe von Wasserstoff unter Ausbildung polymerer Metallocene $(\text{MCp}_2)_x$ [z.B. 122];
- d) die Einschlebung des Metalls in C-H-Bindungen beim Bestrahlen, z.B. in Methanol [123], in verschiedene Benzolderivate oder Tetramethylsilan [124] (CH-Aktivierung!).

Bei der Umsetzung von Cp_2WH_2 (VI) mit Ph_3CAsF_6 bzw. Ph_3CBF_4 oder von Cp_2ReH (VII) mit Ph_3CBF_4 bei -80° bis -60°C läßt sich im IR-Spektrum der Verbrauch des Tritylsalzes nachweisen.

Die Produkte zeigen im IR-Spektrum unkoordiniertes BF_4^- bzw. AsF_6^- . Im NMR-Spektrum des Wolfram-Produktes mit AsF_6^- zeigen sich außer den in Tab. 4 angegebenen Daten einige intensive Signale bei $\delta = 7.21 - 8.26\text{ppm}$ (überschüssiges $\text{Ph}_3\text{CAsF}_6?$), ein schwaches Multiplet bei -6.21ppm und ein Peak bei -6.52ppm . Die Hochfeldsignale sprechen für das Vorhandensein eines hydridischen H-Atoms in vielleicht mehreren Isomeren, die sich allerdings nicht allzusehr unterscheiden dürfen, da nur $1\text{ C}_{5}\text{H}_5^-$

Signal gefunden wird. Ob es sich bei den Produkten um die nach den Gleichungen 10f und 10g zu erwartenden Komplexe 8 und 9 handelt, ist noch ungeklärt.

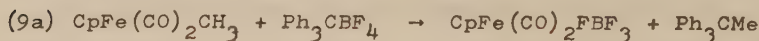
VI8VII9

[Der mit 8 verwandte Komplex $\text{Cp}_2\text{WH}(\text{CHCl}_2)$ hat in Dimethoxyethan folgende NMR-Daten: $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.64\text{ppm}$, $\delta(\text{W-H}) = -13.3\text{ppm}$]

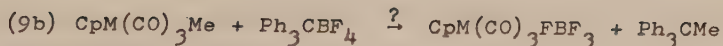
II.6. Umsetzung von Carbonyl-cyclopentadienyl-methyl-Komplexen

Wie am Anfang dieses Kapitels bereits ausgeführt, vermag das Tritylkation aus Metallmethylverbindungen sowohl Hydrid- als auch Methylgruppen zu abstrahieren. Die Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ mit Ph_3C^+ führte zum Aqua-Komplex $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{H}_2\text{O}]^+$ in sehr geringer Ausbeute [18]. Wir untersuchten diese Reaktion nochmals mit dem Ziel, auf diese Weise unter wasserfreien Bedingungen das seit Jahren sehr oft als solches oder CH_2Cl_2 -Solvat postulierte [12, 14, 16, 17, 19, 23, 25, 26, 93], aber erst kürzlich durch Graham tatsächlich isolierte [15]

$\text{CpFe}(\text{CO})_2^{\text{FBF}_3}$ (10) zu erhalten (Gl. 9a)

X10

Aus Analogiegründen wurden auch die Tricarbonylcyclopentadienyl-methyl-Verbindungen des Mo und W mit Ph_3CBF_4 umgesetzt:



VIII : M=Mo

1a : M=Mo

IX : M=W

1d : M=W

Die Reaktion von Ph_3CBF_4 mit einem etwa doppelten Überschuß an $\text{CpFe(CO)}_2\text{Me}$ in CH_2Cl_2 bei -5° bis $+5^\circ\text{C}$ (bei tieferen Temperaturen fand keine Reaktion statt) liefert nach etwa 30h einen rötlichgelben Niederschlag, der beim Trocknen ocker-gelb wird. An Luft wird er in Sekundenschnelle rot, was auf die Bildung eines Aqua-Komplexes hindeutet. Im IR-Spektrum zeigen sich geringe Wasserspuren, daneben fällt auf, daß offensichtlich noch unumgesetztes Tritylsalz vorhanden ist - trotz des großen Überschusses an Methyl-Komplex! Ferner zeigt sich ein Aufspaltungsmuster für koordiniertes BF_4 , das aber von dem der Verbindungen 1 - 4 abweicht. Durch das enthaltene Ph_3CBF_4 ist auch unkoordiniertes BF_4^- vorhanden, und dies zeigt sich im IR-Spektrum mit beträchtlicher Intensität. Es kann deshalb nicht mit Sicherheit gesagt werden, ob die starke $\nu(\text{B-F})$ -Bande bei 1045 cm^{-1} auch zum Komplex gehört. Sollte dies der Fall sein, entspräche das Aufspaltungsmuster einer Symmetrierniedrigung $T_d \rightarrow C_{2v}$, wie sie für den Aqua-Komplex $[\text{CpMo(CO)}_3(\text{H}_2\text{O})]^+\text{BF}_4^-$ [56] beschrieben wurde. Die geringe Intensität der $\nu(\text{OH})$ -Bande spricht aber andererseits gegen das Vorliegen eines solchen Komplexes als Hauptprodukt.

$\nu(^{11}\text{B-F})$ (Nujol): 1157vs, 938vs, 762vs (cm^{-1})

Im Carbonylbereich zeigen sich insgesamt vier Banden:

$\nu(\text{CO})$ (Nujol): 2120m, 2058vs, 2005vs, 1978s

(CH_2Cl_2) : 2127w, 2072vs, sh, 2068vs, 2036s, sh, 2023vs, 1993m

In der Literatur werden für 10 folgende IR-Daten (in CH_2Cl_2) angegeben: $\nu(\text{CO}) = 2078, 2032 \text{ cm}^{-1}$ [15] bzw. 2065 u. 2022 cm^{-1} [10].

In Methylenchlorid erfolgt so rasch Zersetzung in der Küvette, daß die Banden des eigentlichen Produktes nur noch als rasch verschwindende Schultern zu entdecken sind. Die Bande bei höchster Wellenzahl kann $[\text{CpFe}(\text{CO})_3]^+\text{BF}_4^-$ zugeordnet werden, einem häufig beobachteten Zersetzungsprodukt von 10 [10, 25, 26, 107].

Auffällig ist ferner eine starke Bande bei 1525 cm^{-1} , in einem Gebiet, in dem normalerweise koordiniertes Acyl (vgl. III.5.) oder Olefin (z.B. $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$: $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1527 \text{ w}$ [2]) beobachtet wird.

Im ^1H -NMR-Spektrum in CDCl_3 zeigt sich nicht umgesetztes Ph_3CBF_4 ($\delta = 7.29$ u. 7.24 ppm) neben 2 breiten Signalen im Cyclopentadienylgebiet ($\delta = 5.40$ und 5.03 ppm , -60°C) und einem weiteren Signal bei höherem Feld ($\delta = 2.58 \text{ ppm}$, -60°C) im Intensitätsverhältnis 4:2:1. [Der Rückstand der eingedunsteten Fällungslösung konnte durch sein NMR-Spektrum als Ph_3CMe identifiziert werden: $\delta = 7.03$ und 2.01 ppm (in C_6D_6 , [95])]. Möglicherweise kommen die Signale bei 5.03 und 2.58 ppm dem Acetyl-Komplex $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{COCH}_3$ zu [126, 127]. Für 10 werden in der Literatur folgende Verschiebungen in CDCl_3 angegeben: $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.26 \text{ ppm}$ [15] bzw. $5.33/5.27 \text{ ppm}$ [14]. Da 1,1,1-Triphenylethan nachgewiesen werden konnte, dagegen kein Triphenylmethan, ist zumindest das intermediäre Entstehen

von 10 anzunehmen. Es besteht allerdings die Möglichkeit, daß analog 1a eine Reaktion von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ mit 10 stattfindet. Falls eine solche Reaktion auch noch rascher abläuft als die Methylabstraktion nach Gl. 9a, wäre auch zu erklären, warum trotz des eingesetzten Überschusses an X trotzdem Ph_3CBF_4 unumgesetzt zurückblieb. Hier werden noch weitere Untersuchungen zur Aufklärung nötig sein.

Die Umsetzung von VIII mit Ph_3CBF_4 lieferte zwei Produkte, von denen eines sich als $[\text{CpMo}(\text{CO})_4]^+\text{BF}_4^-$ identifizieren ließ, während das andere folgende spektroskopischen Daten aufwies:

$\nu(\text{CO})$: 2075m 2054s 2037s 2008vs 1992vs 1938s 1870m (KBr)

$\delta(^1\text{H})$: 6.02 und 2.92 ppm (CD_3CN).

Dies ist praktisch identisch mit den Daten, die K. Schlöter für das Produkt der Umsetzung von 1a mit VIII fand. Daraus folgt, daß tatsächlich Methylabstraktion nach Gl. 9b stattgefunden hat. Diese Reaktion verläuft dabei offensichtlich so langsam, daß das entstehende 1a sofort vom noch vorhandenen VIII abgefangen wird. Die Struktur der so erhaltenen Verbindung soll später (III.5.1.) diskutiert werden.

Bei der Umsetzung der Wolframverbindung IX mit Ph_3CBF_4 konnte ein hellbraunes Produkt mit folgenden IR-Daten isoliert werden:

$\nu(\text{CO})$ = 2116vw, 2058s, 1953vs $\nu(\text{B-F})$ = 1070br (cm^{-1} , KBr)

Dies spricht für einen kationischen Tricarbonyl-Komplex ähnlich dem $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$ [56] neben Spuren an $[\text{CpW}(\text{CO})_4]^+\text{BF}_4^-$. Aufgrund der geringen Ausbeute entzog sich das Produkt der genauen Charakterisierung. Eine früher durchgeführte NMR-

Untersuchung führte zu folgenden Daten:

$\delta(^1\text{H})$: 6.60w, 6.32 und 2.59ppm (Aceton- d_6).

Das Signal bei tiefem Feld entspricht $[\text{CpW}(\text{CO})_4]^+\text{BF}_4^-$, der Peak bei hohem Feld deutet auf einen Komplex mit koordiniertem Acetyl hin (vgl. III.5.). In der Reaktionslösung ließ sich 1,1,1,-Triphenylethan nachweisen [128]. Die genaue Struktur des Reaktionsprodukts bleibt aber vorläufig unklar.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß im Unterschied zu $\text{M}(\text{CO})_5\text{Me}$ ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Re}$) die hier untersuchten Systeme VIII - X keine guten Ausgangsverbindungen für die Darstellung von BF_4^- -Komplexen (1a, 1d und 10) sind. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist zu gering und die Reaktivität der entstehenden BF_4^- -Komplexe zu hoch, um ihre saubere Isolierung auf diesem Weg zu ermöglichen.

Tab. 4¹⁾: Spektroskopische Daten der dargestellten Verbindungen

Verb.	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	Sonstige (cm^{-1})	δ^2 3) (C_5H_5) (ppm)	$\delta(\text{OH}_n) / \delta(\text{M}-\text{H})$ (ppm) ²⁾	$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm)
Ib	1936vs, 1856vs (M)	1785 (KBr) ⁴⁾	5.08 (M) ^{f)}	-5.56d (J=47Hz) ⁵⁾	74.31 (M) ^{f)}
Ic	1967vs, 1891s (M)	1787 (Nu)	4.84 (M) ^{f)}	-6.63d (J=70Hz) ⁵⁾	187.45 (M) ^{f)}
Id	1928vs, 1844vs (M)	-	5.19 (M, 0° C) ^{b)}	-	58.11 (M) ^{f)}
V	1955s (Nu)	2112, 2070, 1782 ⁴⁾	-	-10, 1 bis -11.7: 5m (C) ^{f)} 5)	-
VI	-	1917 (Nu) ⁴⁾	4.50 (M) ^{e)}	-13.085)	-
VIII	2020vs, 1928vs, br (M)	-	5.29 (C) ^{a)}	0.356)	-
IX	2002, 1977, 1886 (Nu)	-	5.40 (C) ^{b)}	0.446)	-
X	2008vs, 1949vs (M)	-	4.88 (A) ^{a)}	0.106)	-
1a	2071, 1988 (M)	-	6.00 (M) ^{b)}	-	-
1b	2072, 1985 (Nu)	-	-	-	-
1c	2079, 2001 (M)	-	6.02 (M) ^{f)}	-	-
2	1991vs, 1903vs (M)	-	5.63 (M) ^{b)}	-	66.7d, 50.5m (M, -60°) ^{f)}
2	2018m, 1936vs (M)	-	5.41 (M, -30°) ^{f)}	-	181.4d (M, -60°) ^{f)}
4	1977vs, 1893vs (M)	-	5.67 (M) ^{b)}	-	47.8d, 41.1m (M, -60°) ^{f)}
5	2025w, 2001s (M)	-	-	-	-
6	2064w, 2008vs (M)	-	-	-	-
7	2020vs (Nu)	2260w, 2118vs ⁴⁾	-	-6.32m/-24.19m (M) ^{e)} 5)	19.17 (M) ^{d)}
8-5.5w	-	-	5.51 (M, -60°) ^{e)}	-6.43 (M, -60°) ⁵⁾	-
9	-	-	5.40 (M) ^{a)}	-	-
10	2058vs, 2005vs, 1978s (Nu)	-	5.40 (C, -60°) ^{e)}	-	-

* in Nujol: 2028vs, 2009vs, 1996m und 2031s, 2011s, 1963w

Verh.	V(O) (cm ⁻¹)	Tab. 4: Fortsetzung I		$\delta(\text{C}_{55}\text{H}_5)$ (ppm)	$\delta(\text{CH}_2) / \delta(\text{M-H})$ (ppm)	$\delta(^{31}\text{P})$ (ppm)
		Sonstige (cm ⁻¹)				
<u>11a</u>	2083vs, 2026m, 1979vs (Nu)	-	-	5.63 (c) ^{f)}	-	160.1 (c) ^{f)}
<u>11b</u>	2056s, 1993m, 1966vs (M)	-	-	5.90 (c) ^{f)}	-	35.2 (c) ^{f)}
<u>11c</u>	2056vs, 1998s, 1955vs (Nu)	-	-	5.71 (M) ^{b)}	-	45.1 (M) ^{d)}
<u>12a</u>	1970s, 1893vs (Nu)	-	-	5.03 (F) ^{b)}	-	57.0 (c) ^{f)}
<u>12b</u>	1996s, 1922vs (M)	-	-	5.07 (c) ^{f)}	-	167.0/53.8 (c) ^{f)}
<u>13</u>	1999m, 1918vs, 1896w (Nu)	-	-	5.08 (c) ^{f)}	-	162.1 (c) ^{c)}
<u>14</u>	1947s, 1859vs (Nu)	-	-	5.51 (c) ^{b)}	-	45.0 (A) ^{d)} ; 39.9 (c) ^{d)}
<u>15</u>	2061s, 2004s, 1937vs, 1920sh, 1700m (br) (Nu)	-	-	5.86 (D) ^{e)}	2.68m ⁶⁾	47.8 (D) ^{d)} ; 48.3 (A) ^{d)}
<u>16</u>	1976m, 1896s (Nu)	-	-	4.94/5.20 (c, -60°) ^{e)}	2.64/2.93 ⁶⁾	55.1/54.9/54.3/ 53.8 (c, -60°) ^{e)}
<u>17</u>	1993s, 1985sh, 1900vs (Nu)	2308vw, 2280vw ⁸⁾	2308vw	5.58s/5.29d (c) ^{a)}	2.53/1.83d ⁶⁾	54.1/61.1 (M) ^{f)}
<u>18</u>	2030vs (Nu)	2250w, 2142s ⁴⁾ 2308vw ⁸⁾ 2590vs ⁹⁾	2308vw	-	1.69/1.62 (c) ^{a) 6)}	-
<u>19</u>	2064s, 1960vs, br (Nu)	1605m ¹⁰⁾	1605m	5.76 (M) ^{a)}	-	-
<u>20</u>	2039m, 1978m, 1952vs, 1941vs, 1863s (Nu)	1598m ¹⁰⁾ 3390s ¹²⁾ 1669s ¹⁴⁾	1605m	-	-	-
<u>21</u>	2037s, 1966m, 1943vs, 1929vs, 1853vs (Nu)	1598m ¹⁰⁾ 3390s ¹²⁾ 1669s ¹⁴⁾	1605m	-	-	-
<u>22</u>	1982s, 1893s (Nu)	1598m ¹⁰⁾ 3390s ¹²⁾ 1669s ¹⁴⁾	1605m	-	-	-
<u>23</u>	1974vs, 1887vs (Nu)	1598m ¹⁰⁾ 3390s ¹²⁾ 1669s ¹⁴⁾	1605m	-	-	-
<u>24a</u>	2043 (M)	1598m ¹⁰⁾ 3390s ¹²⁾ 1669s ¹⁴⁾	1605m	-	-	-
<u>24b</u>	2074 (M)	1598m ¹⁰⁾ 3390s ¹²⁾ 1669s ¹⁴⁾	1605m	-	-	-

Verb.	$\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$	Tab. 4: Fortsetzung II Sonstige (cm^{-1})	$\delta(\nu_{\text{C}_5\text{H}_5}) (\text{ppm})$	$\delta(\text{CH}_n) / \delta(\text{M-H}) (\text{ppm})$	$\delta(^3\text{P}) (\text{ppm})$
25	1986 (M)	1645 (Nu) ¹⁵	5.81d (M) ^b	-	54.8 (M) ^d
26	1974 (M)	1679w (Nu) ¹⁵	5.60d (M, O) ^b	3.01 ⁶	55.4 (M) ^f
27	2011 (M)	1652m (Nu) ¹⁵	5.85 (M) ^f	-	159.2 (M) ^d
28	1981 (M)	1638w (Nu) ¹⁵	5.91 (M) ^b	-	49.6 (M) ^f
29	1967 (M)	1682w (Nu) ¹⁵	5.73 (M) ^f	3.18 ⁶	51.5 (M) ^f
30	1990 (M)	1608w (Nu) ¹⁵	5.78 (M) ^b	12.87 ⁶	55.8 (M) ^f
31	1975vs, 1936sh, 1901sh	1540m? (Nu) ¹⁵	5.68/5.70/5.72 (M, -60 ⁰) ^e	12.65/11.78/11.16m ⁶	55.6 (M, -60 ⁰) ^e
32a	?	1701m? (Nu) ¹⁵	4.93 (M, -60 ⁰ c) ^e	4.58/4.53 ⁶	24.3 (M, -60 ⁰) ^e
33	1968vs, 1890vs (Nu)	1636, 1565? (Nu) ¹⁵	5.44 (M, -60 ⁰ c) ^e	2.70d/1.94d ⁶	56.9 (M, -60 ⁰) ^e
34	1796vs	-	-	2.07?	31
35	2080, 2060, 2040, 2020, 1995, 1940, 1875 (KBr)	-	6.01 (AN) ^a ; 5.88 (M) ^e	2.98 (AN); 2.96 (M) ⁶	-
36a	2165, 2115sh, 2072, 2050sh, 2036, 2006, 1990, 1965, 1940, 1871 (Nu)	-	6.19 (A) ^e	3.05 ⁶	-
36b	2138, 2092, 2062, 2053sh, 2044, 2023, 2011, 2000sh, 1961, 1903 (Nu)	1517s ¹⁴	6.05/5.85 (M) ^e	2.94/2.67 ⁶	-
37	2046vs, 1976vs, br (Nu)	-	6.18 (A) ^e	-20.59 ⁵	-
38	2128w ¹⁶ , 2063, 2018, 2009sh, 2000, 1906 (Nu)	1491w?	6.22 (A) ^e	3.08 ⁶	-
39a	2123w ¹⁶ , 2046vs, 1976vs, 1485s (Nu) ¹⁴	-	[6.38/5.33 (A) ^a	2.76 ⁶]	-
39b	2063, 2049, 1992br, 1970br (Nu)	1480vs, br ¹⁴	6.03/5.03 (M) ^e	2.52 ⁶]	-

Vorb.	$\nu(\text{CO})$ (cm^{-1})	Tab. 4; Fortsetzung III Sonstige (cm^{-1})	$\delta(\text{C}_{5\text{H}_5})$ (ppm)	$\delta(\text{CH}_n) / \delta(\text{M-H})$ (ppm)	$\delta(^3\text{P})$ (ppm)
40	2086m, 2062vs, 1968vs (Nu)	1480vs, br ¹⁴⁾	6.04/5.69 (M, -60°) ^{e)}	2.72/2.43 ⁶⁾	54.1m/52.1 (M, -60°) ^{e)}
41	2071, 2036sh, 2026sh, 2012	-	6.20/6.13 (A) ^{a)}	-	-
42a	1968, 1960, 1921, 1797 (Nu) 2056w, 2043vw, 2014w, 1958vs, 1912s (N)	-	- ¹¹⁾	-	-
42b	2122m ¹⁶⁾ 2068sh, 2038, 1974sh, 1961sh, 1951, 1923, 1900, 1888 (Nu)	-	- ¹¹⁾	-	-
43	1976vs, 1966vs, 1878vs (Nu) 1982sh, 1976vs, 1893vs (N)	-	4.89s (5H) (M, -60°) ^{e)}	7.68-6.81m (35H) ⁶⁾	50.5 (M, -60°) ^{e)}

32

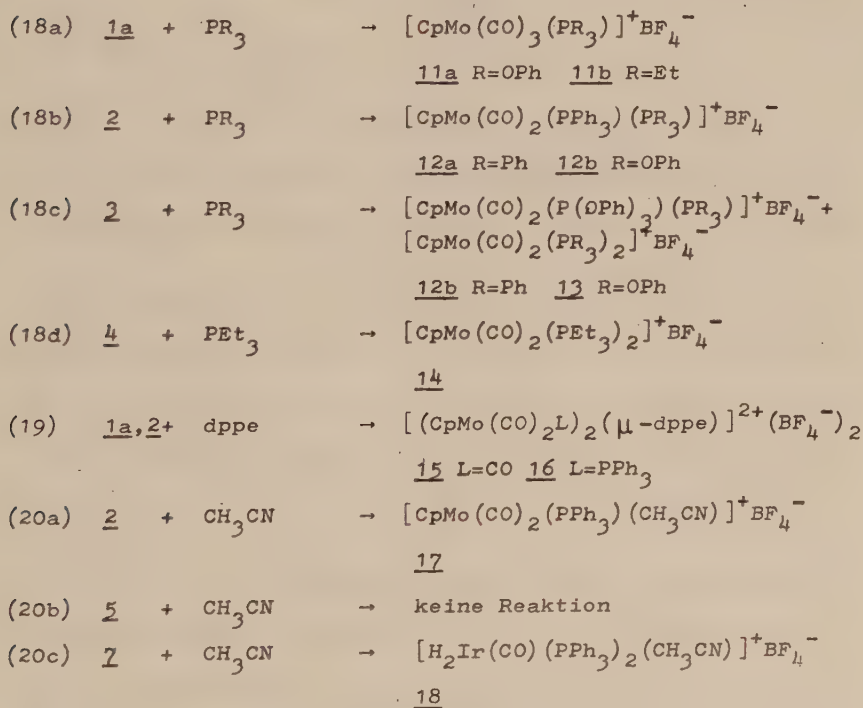
Erläuterungen

- 1) Abkürzungen: Nu=NuJol, M=CH₂Cl₂/CD₂Cl₂, A=Aceton-d₆, B=Benzol-d₆, C=CDCl₃, D=DMSO-d₆, AN=CD₃CN
a) Varian EM-360, b) Varian A-60, c) Varian HA-100, d) Varian FT-80, e) Jeol FX 90, f) Bruker WP 200
- 2) Angaben rel. TMS in CDCl₃, Benzol-d₆ und DMSO-d₆; rel. CHDCl₂: δ =5.30ppm, rel. Aceton-d₅: δ =2.06ppm, rel. CHD₂CN: δ =1.95ppm; 3) Lösungsmittel- und Geräteangabe im H-NMR-Spektrum gelten für alle ¹H-Signale;
- 4) $\nu(\text{M-H})$; 5) $\delta(\text{M-H})$; 6) $\delta(\text{CH}_n)$; 7) das verwandte [OpMo(CO)₂(CH₃CN)₂]⁺ hat folgende Daten: $\nu(\text{CO})$ =1995, 1909cm⁻¹ (A)
 $\nu(\text{CN})$ =2318, 2284cm⁻¹ (Nu), $\delta(\text{C}_{5\text{H}_5})$ =5.76ppm und $\delta(\text{CH}_3)$ =2.42ppm (CD₃NO₂) [129]; 8) $\nu(\text{CN})$ und $\delta(\text{CH}_3) + \nu(\text{CC})$ [130]
9) $\nu(\text{S-H})$; 10) $\nu(\text{C=N})$; 11) wegen zu geringer Löslichkeit oder Zersetzung nicht angebar; 12) $\nu(\text{OH})$; 13) $\delta(\text{OH})$;
14) $\nu(\text{C=O-M})$; 15) (CC); 16) gehört eventuell zu [OpMo(CO)₄]⁺

III. Umsetzungen der BF_4^- , AsF_6^- und SbF_6^- -Komplexe mit verschiedenen Donorliganden

III.1. Mit N- und P-Donoren

Die Carbonylcyclopentadienyl-Komplexe 1a, 2 - 4 sowie die Carbonyltriphenylphosphan-Komplexe 5 und 7 wurden mit den Phosphanen PPh_3 , P(OPh)_3 , PEt_3 , $\text{Ph}_2\text{P-C}_2\text{H}_4\text{-PPh}_2$ (dppe) und Acetonitril umgesetzt. Dabei wurden folgende Ergebnisse erhalten.



Von den so erhaltenen Verbindungen 11 bis 18 waren 11b [129], 12a und 14 [82, 83, 130, 131] und 18 [36] bereits bekannt.

Die IR-, ^1H - und ^{31}P -NMR-spektroskopischen Eigenschaften dieser Verbindungen sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

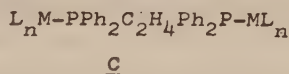
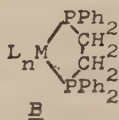
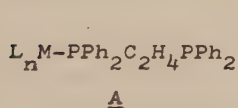
Bezüglich der Reaktionsgeschwindigkeit ergibt sich folgende Abstufung: 1a reagiert mit allen Phosphanen bei -30°C fast augenblicklich, 4 binnen weniger Minuten, während 2 und 3 einige Minuten bis mehrere Stunden Reaktionszeit und höhere Reaktionstemperatur benötigen. Da bei der Reaktion von 7 mit CH_3CN keine Farbänderung eintritt, läßt sich hier nichts über die Reaktionsgeschwindigkeit sagen.

Damit wird wieder deutlich, daß nicht nur die Festigkeit der Koordination des BF_4^- -ions, sondern auch dessen Substitution durch N- und P-Donorliganden sowohl durch sterische als auch durch elektronische Faktoren bestimmt wird. Der an und für sich weniger elektrophile Komplex 4 reagiert schneller als das sterisch anspruchsvollere System 2.

Die spektroskopischen Daten bedürfen im allgemeinen keines besonderen Kommentars. Es scheinen sich immer Komplexe mit trans-Konfiguration auszubilden. Die Acetonitril-Komplexe 17 und 18 zeigen den häufig beobachteten hypsochromen Shift der $\nu(\text{CN})$ -Banden [133] gegenüber freiem CH_3CN ($\nu(\text{CN}) = 2252\text{cm}^{-1}$ [130]). Die in der Literatur angegebenen Daten für 18 stimmen mit den unseren recht gut überein, auch wenn wir die dort getroffene Zuordnung nicht übernehmen (Lit.: 2250w, 2140s, 2040s [36]). Das Auftreten von jeweils zwei Cyclopentadienyl- und Acetonitril-Signalen im ^1H -NMR-Spektrum von 17, von denen jeweils das bei höherem Feld als Dublett erscheint, wird dem Auftreten von cis/trans-Isomeren 17a und 17b zugeschrieben, wobei die Dubletts 17b zugeordnet werden, da bekanntlich [110]

in solchen Systemen die trans-Isomeren die größere Kopplungskonstante $J(^{31}\text{P}, ^1\text{H})$ aufweisen. Ebenso wird im ^{31}P -NMR-Spektrum von 17 das Signal bei höherem Feld dem trans-Isomeren zugeschrieben (vgl. II.2.).

1,2-Bisdiphenylphosphanoethan (dppe) kann prinzipiell als einzähniger Ligand (A), als Chelatbildner (B) oder als Brückenbildner (C) auftreten:

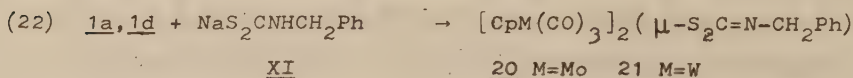
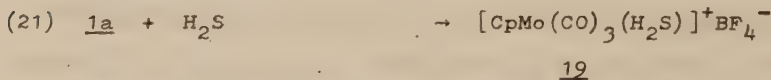


Je nach Reaktionsbedingungen können alle drei Varianten in ein und demselben System auftreten [134]. Während aber bei der Umsetzung von 1a mit dppe nur ein Produkt vom Typ C gebildet wird, treten bei der Reaktion von 2 nach den NMR-Spektren mehrere Produkte auf. Die Integration der Signale im ^1H -NMR-Spektrum ergibt für das Verhältnis $\text{Ph} : \text{C}_5\text{H}_5 : \text{CH}_2$ -Protonen = 100 : 16 : 7.5. Dies ist am ehesten mit Struktur C zu vereinbaren, die ein Verhältnis 100 : 20 : 8 fordert, während für A und B ($\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})(\text{PPh}_3)\text{Mo}$) 105 : 15 : 12 und für B ($\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}$) ein Intensitätsverhältnis 100 : 25 : 20 zu erwarten ist. Die in Tab. 4 angegebenen Signale werden deshalb Konformeren von C zugeschrieben.

Neben den Signalen von Tab.4 treten im ^{31}P -NMR-Spektrum noch mehrere schwächere Signale auf ($\delta = 31.5, 30.42, -12.84$ und -13.87ppm). Der freie Ligand dppe zeigt in CD_2Cl_2 eine Absorption bei $\delta = -12.9\text{ppm}$ [134]. Die beiden Hochfeldsignale werden deshalb freiem dppe und/oder dem freien unkoordinierten P-Atom nach Struktur A zugeordnet. Die beiden anderen Signale sind dann dem koordinierten P-Atom des dppe und dem PPh_3 -Liganden zuzuordnen.

III.2. Mit O- und S-Liganden

Die Umsetzung von 1a und 1d mit H_2S und Natrium-N-benzyl-dithiocarbamat sowie von 2 mit Wasser und Aceton lieferte die eindeutig charakterisierten Produkte 19 - 23. Ferner wurde die Umsetzung von 1 und 2 mit CS_2 und von 1 mit Schwefel untersucht.

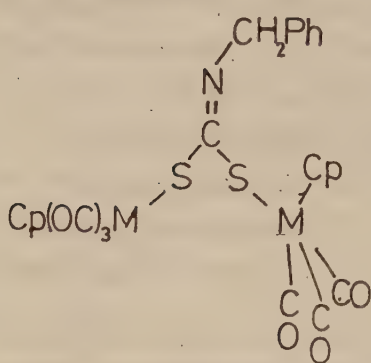


Die spektroskopischen Daten sind wieder Tab.4 zu entnehmen. Die Reaktionen mit O- und S-Donoren erwiesen sich als grundsätzlich schwieriger auszuführen und führten nicht immer zu

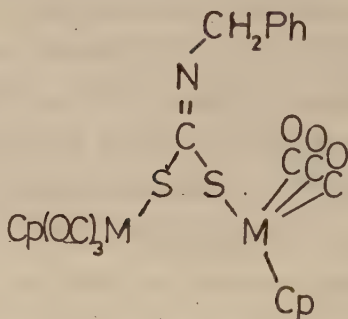
einheitlichen Produkten. Die Reaktion nach Gl. 21 ergab einen orangeroten Niederschlag, der sich nach seiner Isolierung als sehr wasser- und temperaturempfindlicher Schwefelwasserstoff-Komplex 19 identifizieren ließ. Kationische H_2S - oder auch RSH-Komplexe sind in der Literatur recht selten, was ein Indiz für ihre Instabilität ist. Der Thiophenol-Komplex $[CpFe(CO)_2(PhSH)]^+$ erwies sich als Protonensäure gegenüber Lösungsmitteln wie THF oder DMSO [43]. 19 gibt bei Raumtemperatur in festem Zustand langsam, in Lösung schnell H_2S ab unter Rückgewinnung von 1a oder unbekannten Zersetzungsprodukten. Auffällig ist die starke Intensität der $V(SH)$ -Bande im IR-Spektrum. In dem Neutral-Komplex $CpMo(CO)_3SH$ [137] ist die $V(SH)$ -Bande ebenso wie in $[Mn(CO)_4(PPh_3)(H_2S)]^+BF_4^-$ [45] nur von geringer Intensität. Im 1H -NMR-Spektrum ließ sich im Bereich $\delta = -2$ bis $+10$ ppm kein Signal für die SH-Protonen nachweisen, was vielleicht auf schnellen H/D-Austausch aufgrund der Brönsted -Acidität solcher Komplexe (vgl. oben) zurückzuführen ist.

Die Umsetzung nach Gl. 22 führte schon bei tiefer Temperatur zu einer Verfärbung der Reaktionslösung, aus der sich die zweikernigen, SCS-verbrückten Dithiocarbimato-Komplexe 20 und 21 isolieren und IR-spektroskopisch und durch C, H, N, S-Analyse charakterisieren ließen. Charakteristisch für derartige Komplexe ist die $V(C=N)$ -Bande bei 1600cm^{-1} und das Fehlen einer $V(NH)$ -Bande, wie z. B. in den carbonylfreien $(CpMoS_2CHR)_2^-$ -Systemen gezeigt wurde [138]. Die Vielzahl der Carbonylbanden im IR-Spektrum deutet auf eine unsymmetrische Struktur bzw.

auf das Vorliegen von Stereoisomeren von 20 und 21 hin:

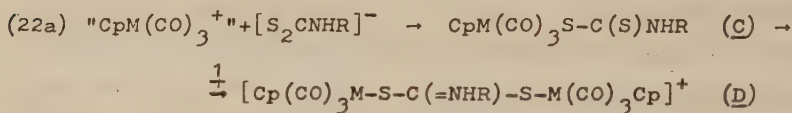


A



B

Außerdem ist von B ein Diastereomeres denkbar, bei dem die CH_2Ph -Gruppe auf der anderen Seite der $\text{C}=\text{N}$ -Bindung liegt (syn- und anti-Form). Leider konnte bisher darüber kein weiterer Aufschluß durch ^1H -NMR-Spektroskopie erhalten werden. Die als Zwischenstufe bei der Reaktion vermuteten C und D konnten nicht nachgewiesen werden:



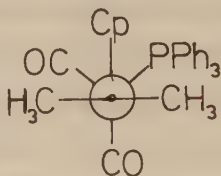
Eine Verbindung analog C konnte bei der Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Cl}$ mit $\text{NaS}_2\text{CNHCHMe}_2$ erhalten werden [139]. Die kationischen Komplexe D haben Analoga in der $(\text{CpMoS}_2\text{CNR})_2^-$ -Chemie: aus diesen Systemen läßt sich durch Protonierung $[\text{CpMoS}_2\text{CNR}]_2^{2+}$ erhalten [138].

Wurde statt des Na-salzes das Benzylammoniumsalz des Dithiocarbamats eingesetzt, so konnte ein Produkt erhalten werden,

das im IR-Spektrum keine $\nu(\text{C}=\text{N})$ -Bande, dafür eine $\nu(\text{NH})$ -Bande aufwies. Es wird deshalb vermutet, daß sich entweder 2 oder unter Carbonylverlust der Chelat-Komplex $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{S}_2\text{CNHR})$ gebildet hat. Solche Komplexe sind von Brunner et al. mehrfach beschrieben worden, z.B. mit $\text{R}=\text{Me}$ oder $\text{CH}(\text{Me})\text{Ph}$ [139]. Eine Abhängigkeit des eingeschlagenen Reaktionswegs vom verwendeten Kation wurde ebenfalls beobachtet [139b]. Wir nehmen an, daß die unterschiedliche Löslichkeit der Na^+ - und Ammoniumsalze in CH_2Cl_2 für die Bildung des zweikernigen bzw. Chelat-Komplexes maßgebend ist.

Durch Aufkondensieren von Wasserdampf auf festes 2 und anschließendes längeres Trocknen bei 40°C im Hochvakuum konnte der Aquo-Komplex 22 erhalten werden. Die von K. Schlöter beschriebene H-Brücke zum BF_4^- -ion unter Erniedrigung dessen Symmetrie auf C_{2v} [56] kann hier weder nachgewiesen noch ausgeschlossen werden, da im fraglichen Gebiet starke Absorptionen des PPh_3 -Liganden (bei 1082 und 747cm^{-1}) liegen. Die $\nu(\text{OH})$ -Bande bei 3390cm^{-1} ist vergleichbar den für $[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{H}_2\text{O})]^+$ (3370cm^{-1} , [56]) oder $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{H}_2\text{O})]^+$ (3386 [140]) gefundenen Werten. Dagegen liegt die $\delta(\text{OH})$ -Bande mit 1670cm^{-1} bei deutlich höheren Frequenzen als üblich (1610 - 1640cm^{-1} , [59, 60, 140]). In Lösung zersetzt sich 22 rasch bei Raumtemperatur unter Bildung unbekannter Produkte, sodaß die NMR-Spektren immer eine große Anzahl von Signalen aufweisen. Die in Tab. 4 getroffene Zuordnung ist deshalb unsicher, da auch weitere intensive Signale (^1H : $\delta = 6.47\text{ppm}$; ^{31}P : $\delta = 66.14\text{ppm}$) ebenfalls 22 zugeordnet werden könnten.

Die Reaktion mit Aceton in CH_2Cl_2 nach Gl. 23b liefert rasch 23. Die $\text{V}(\text{C}=\text{O})$ -Bande des koordinierten Acetons bei 1669 cm^{-1} entspricht den für andere Aceton-Komplexe gefundenen Werten: $[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{OCMe}_2)]^+$: 1660 cm^{-1} [56]; $[\text{Re}(\text{CO})_5(\text{OCMe}_2)]^+$: 1660 cm^{-1} [13e]; $[\text{Pd}(\text{dppe})(\text{OCMe}_2)_2]^{2+}$: 1666 cm^{-1} [33]; $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{OCMe}_2)]^+$: 1635 cm^{-1} [24]. Das Auftreten eines Cp-Signals und zweier CH_3 -Signale im ^1H -NMR-Spektrum und nur eines ^{31}P -Signals spricht gegen das Vorliegen von cis/trans-Isomerie wie im Fall des Acetonitril-Komplexes 17. Nach der relativen Intensität der Carbonylbanden kann auf cis-Geometrie geschlossen werden. Damit wird das Mo-atom chiral und die beiden Methylgruppen des Acetons diastereotop:



23

Eine solche Aufspaltung des Methylsignals von Aceton konnte in den ^1H -NMR-Spektren der obengenannten Verbindungen höherer Symmetrie nicht entdeckt werden: $\delta(\text{CH}_3)$:

$[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{OCMe}_2)]^+$: 2.39ppm (CD_2Cl_2 , [56]); $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{OCMe}_2)]^+$: 2.38ppm (Aceton, [24]). Die Aufspaltung der Methylsignale ist somit ein Beweis für das asymmetrische Molybdänatom.

Setzt man die Verbindungen 1 und 2 in CH_2Cl_2 mit Schwefelkohlenstoff bei ca. -30°C um, so entstehen im Fall der Tricarbonylverbindungen schon bald Niederschläge. Diese enthalten nach ihren IR- und NMR-Spektren wechselnde Mengen an

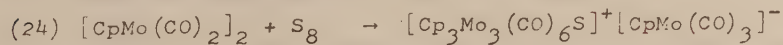
$[\text{CpM}(\text{CO})_4]^+$, $[(\text{CpM}(\text{CO})_3)_2\text{H}]^+$, $[\text{CpM}(\text{CO})_3]_2$ und weitere unbekannte Produkte. Laut S-Analyse enthalten sie immer Schwefel, aber deutlich weniger als einer Formulierung als $[\text{CpM}(\text{CO})_3(\text{CS}_2)]^+$ entsprechen würde. Im Fall der Umsetzung von **1g** zeigte sich im IR-Spektrum eine starke Bande bei 1124 cm^{-1} , die u.U. η^2 -koordiniertem CS_2 zugeordnet werden kann [141, 142]. Es ist überraschend, daß der Komplex $[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{CS}_2)]^+$ nicht gefaßt werden konnte. So reagiert $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_3$ mit CS_2 zu dem stabilen $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-Mo}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)\text{Cp}]$ [143], $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}$ zum $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{CS}_2)\text{COME}$, das bei der Reaktion mit PPh_3 zu einer Carbonyl $_2$ -nicht CS_2 -Verdrängung führt [144]. Die Umsetzung von $\text{CpRu}(\text{PMe}_2)_2\text{Cl}$ mit CS_2 in Gegenwart von NH_4PF_6 führte zur Isolierung von $[\text{CpRu}(\text{PMe}_2)_2(\text{CS}_2)]^+\text{PF}_6^-$ [145]. Unklar ist auch der Ursprung des für die Bildung von $[(\text{CpMo}(\text{CO})_3)_2\text{H}]^+$ benötigten H-Atoms.

2 reagiert laut IR-Spektrum ebenfalls mit CS_2 . Fällung liefert ein Produkt, das mit großen Mengen $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^+\text{BF}_4^-$ verunreinigt ist. Umkristallisation aus Methanol in Gegenwart von NaBPh_4 führt zu einem Produkt, das laut IR-Spektrum ein sauberes trans-Dicarbonyl mit $\nu(\text{CO}) = 1967\text{m}, 1890\text{vs} (\text{cm}^{-1}, \text{Nujol})$ ist und sowohl PPh_3 als auch BPh_4 , aber kein Methanol enthält. Die S-Analyse liefert aber nur etwa 20% des für eine Formulierung als $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{CS}_2)]^+\text{BPh}_4^-$ berechneten Schwefelgehalts. Die Natur des so erhaltenen Produkts bleibt somit vorläufig unklar.

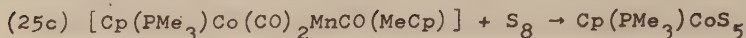
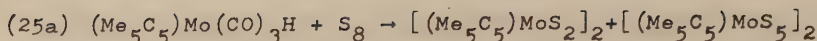
Die Reaktion von **1b** mit elementarem Schwefel in CH_2Cl_2 bei Temperaturen von -45 bis -5°C führte zur Orangefärbung der Lösung, Bildung eines braunschwarzen Niederschlags und leichter Gasentwicklung (H_2S -Geruch). Der isolierte Niederschlag, der durch Ausrühren mit CS_2 von überschüssigem Schwefel befreit wurde, zeigt ein bandenreiches IR-Spektrum:

$\nu(\text{CO})$: $2122\text{m}, 2103\text{w}, 2071\text{s}, 2042\text{vs}, \text{br}, 2012\text{m}, 1978\text{vs}$ (Nujol)
 $\nu(\text{As-F}) = 696\text{ vs}$ $\delta(\text{As-F}) = 395\text{vs}$ (cm^{-1})
 sonstige: $3122\text{m}, 1421\text{w}, 1108\text{vw}, 1065\text{vw}, 1010\text{vw}, \text{br}, 859\text{m}, 850\text{sh}, 542\text{m}, 522\text{w}, 472\text{w}, 454\text{m}$ (cm^{-1})

Der Komplex ist in CH_2Cl_2 oder CHCl_3 unlöslich, in Methanol, DMSO, Aceton, Acetonitril und Nitromethan löst er sich unter Ausfallen eines hellgelben Niederschlags (Schwefel). Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des löslichen Teils in CD_3CN bei -33°C zeigt drei intensive Signale bei $\delta = 6.28, 6.06$ und 5.85ppm neben einer Vielzahl schwacher Signale zwischen $\delta = 5.46$ und 8ppm . Die Anzahl und Lage der Carbonylbanden spricht für einen kationischen mehrkernigen Komplex. Es handelt sich aber nicht um den nach Gl. 24 erhaltenen Cluster:



dessen höchstliegende Carbonylbande bei 1995 cm^{-1} zu finden ist [146]. Umsetzungen von reaktiven Komplexen mit elementarem Schwefel verlaufen meist unter Bildung eines MS_n -Ringes (n meist 4 oder 5) ab:



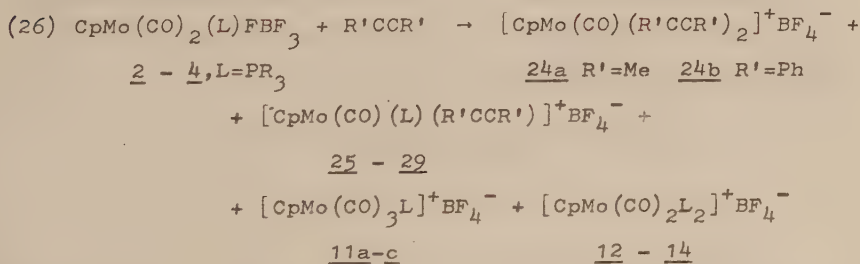
All diesen Reaktionen ist ein nucleophiler Angriff am S_8 -Ring gemeinsam [147-149].

In unserem Fall reagiert aber ein Elektrophil mit dem Schwefel. Die Struktur dieses Produkts wird wohl erst eine Röntgenstrukturanalyse klären können.

III.3. Umsetzungen mit Alkinen

Seit der Entdeckung der katalytischen Oligo- und Polymerisation von Alkinen werden Acetylen-Komplexe intensiv untersucht. Während Komplexe der elektronenreichen Übergangsmetalle der Gruppen VIIIb und VIIIc mit Alkinen im allgemeinen zu Metallacyclen, linearen oder cyclischen Polymerisationsprodukten reagieren, entstehen mit den elektronenärmeren Nebengruppenelementen meist monomere Alkin-Komplexe [150, 151]. Die Umsetzungen von Komplexen des Molybdäns, Wolframs und Eisens mit verschiedenen Alkinen waren in den letzten Jahren Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, die sich mit Reaktionen von koordinierten Liganden [z.B. 3-6] und elektronisch bzw. koordinativ ungesättigten Verbindungen beschäftigten [z.B. 152a, c]. Dabei wurde eine große Zahl verschiedener Produkte in Abhängigkeit von der Art der Substituenten des Acetylens und des verwendeten Ausgangssystems erhalten: neutrale und kationische Mono- und Poly-Alkin-Komplexe, Alkinbrücken-, Cyclobutadien-, Cyclopentadienon- und Duroquinon-Komplexe und schließlich Carbonylininsertionsprodukte [152, 153]. Einige Untersuchungen beschäftigten sich mit den Reaktionen der erhaltenen Alkin-

Komplexe mit verschiedenen Nucleophilen [4,154,155]. Die Darstellung von kationischen Acetylen-Komplexen durch Protonierung von σ -Alkinyilverbindungen wurde hauptsächlich durch russische Gruppen um Kolobova et al. untersucht [156,157]. Die Substitution schwacher Liganden durch Acetylene wurde ebenfalls, v.a. am $[\text{CpFe}(\text{CO})(\text{L})]^+$ -System, als guter Weg zu kationischen Acetylen-Komplexen erkannt [3,6,7,8,10,11]. Letzterer Weg wurde auch von uns eingeschlagen und die Komplexe 1a und 2 - 4 mit verschiedenen Alkinen RCCR' ($\text{R}, \text{R}' = \text{H}, \text{Me}, \text{Ph}, \text{COOMe}, \text{NEt}_2$) umgesetzt. Durch diese Reaktion wurden meist Produktgemische erhalten. In Abhängigkeit von dem eingesetzten Komplex und den verwendeten Alkinen konnte man aber die Reaktion meist so steuern, daß das gewünschte Produkt nur wenig verunreinigt war*. Mit den Alkinen 2-Butin und Tolan wurden Bis-alkin- und Mono-alkinverbindungen neben Ligandenübertragungsprodukten erhalten:

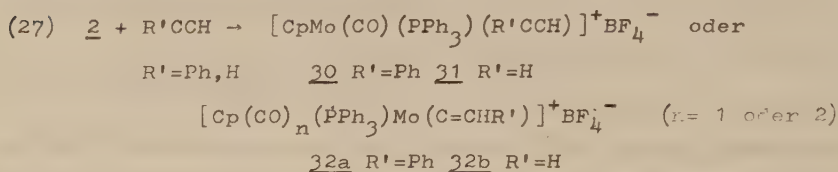


Nr.	<u>25</u>	<u>26</u>	<u>27</u>	<u>28</u>	<u>29</u>
R	Ph	Ph	OPh	Et	Et
R'	Ph	Me	Ph	Ph	Me

*) Bei der Reaktion von 2 mit MeCCMe wurden neben 24a mindestens drei weitere Produkte erhalten. Die Reaktionen von 2 und 3 mit dem elektronenarmen Alkin $(\text{MeOOC})_2\text{C}_2$ führten zu Gemischen von 11 mit mehreren nicht identifizierten Produkten. In diesen Fällen war keine Reinigung möglich - es konnten nur Zersetzungsprodukte erhalten werden.

4.4

Das einfach substituierte Alkin PhCCH sowie HCCH liefern mit 2 bei tiefen Temperaturen Monoalkin-Komplexe, bei höheren Temperaturen dagegen Produkte, bei denen es sich wahrscheinlich um Vinyliden-Komplexe (32) handelt (vgl. unten). Bei Raumtemperatur entstehen teerartige Produkte.



Auch hier wurden Ligandenübertragungsprodukte und vermutlich auch Verbindungen vom Typ 24 erhalten.

Das Inamin MeCCNet_2 setzt sich mit 2 bei -60°C sofort um. Es läßt sich ein Produkt isolieren, dessen IR-Spektrum für einen Dicarbonyl-Komplex des Typs $[\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)(\text{MeCCNet}_2)]^+ \text{BF}_4^-$ (33) spricht.

Eine Zusammenstellung der erhaltenen Produkte liefert Tab.5:

Tab.5: Reaktionsprodukte nach Gl.26 und 27		
	Edukte	Produkte *
	<u>2</u> + PhCCPh	<u>25</u> + <u>11c</u> (5%)
	<u>2</u> + MeCCMe	<u>24a</u> (10%) + <u>26</u> + <u>11c</u> (10%) + <u>12a</u> (5%)
	<u>3</u> + PhCCPh	<u>24b</u> (10%) + <u>27</u> + <u>11a</u> (20%) + <u>13</u> (5%)
	<u>4</u> + PhCCPh^{**}	<u>24b</u> (2%) + <u>28</u>
	<u>4</u> + MeCCMe	<u>24a</u> (7%) + <u>29</u> + <u>11b</u> (8%) + <u>14</u> (2%)
	<u>2</u> + PhCCH	<u>30</u> + <u>11c</u> (5%) + <u>12a</u> (3%) + <u>32a</u> (?) + <u>24</u> (?)
	<u>2</u> + HCCH	<u>31</u> + <u>32b</u> (?) + <u>24</u> (?)
	<u>2</u> + MeCCNet_2	<u>32</u> (?) + <u>11c</u> (20%) + <u>12a</u> (10%) + ?

* Prozentzahlen aus IR-Spektren errechnet.
 ** bei sehr großem Toluolüberschuß nur 24b isolierbar.

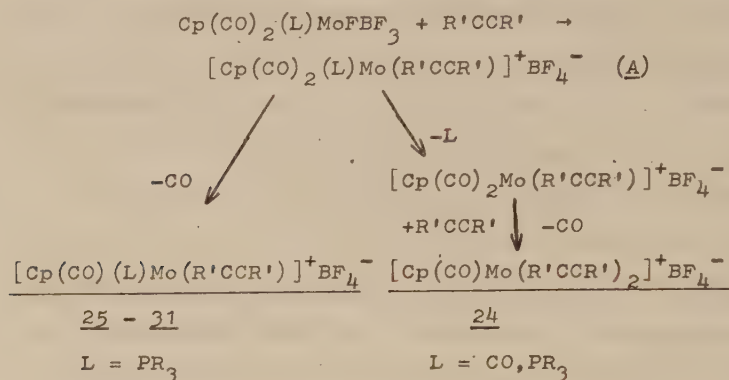
Das Entstehen der Ligandenübertragungsprodukte 11 - 14 ist z.T. auf die langen Reaktionszeiten zurückzuführen, bei denen sich die Verbindungen 2 - 4 in Lösung teilweise zersetzen (vgl. oben). Da fast immer Bis(alkin)-Komplexe gebildet werden, die aus 2 - 4 nur unter Freisetzung von CO und PR_3 entstehen können, befinden sich außerdem immer freies CO und PR_3 in Lösung, die mit noch nicht umgesetzter Ausgangsverbindung zu 11 - 14 abreagieren können. Erst kürzlich wurde von M. Green et al. die Reaktion von Bis(alkin)-Komplexen vom Typ 24 mit Phosphanen berichtet, die ebenfalls zu Mono(alkin)-Komplexen führt, speziell auch zu 25, 26, 28 und 29 [5]. Der verwendete Phosphanüberschuß scheint aber wesentlich zu sein, da sonst hier nicht einerseits Bis(alkin)-Komplexe, andererseits Phosphanübertragungsprodukte nebeneinander entstehen könnten.

Zur weiteren Untersuchung des Reaktionswegs haben wir die Tricarbonylphosphan-Komplexe 11 mit überschüssigem Alkin umgesetzt. Die Ergebnisse sind in Tab. 6 zusammengefaßt.

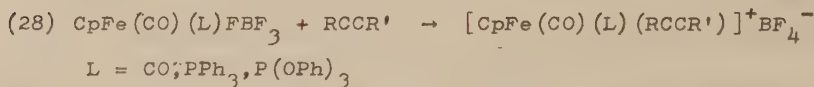
Tab. 6: Umsetzung von <u>11</u> mit Alkinen			
Edukte (rel. Verhältnis)		Reaktionsdauer	Produkte
<u>11a</u> + PhCCPh	1:9	18d	<u>11a</u> (95%)
<u>11b</u> + PhCCPh	1:16	21d	<u>28</u> (95%)
<u>11c</u> + PhCCPh	1:5	10d (15min 40°C)	<u>25</u> (ca. 40%) + <u>11c</u>
<u>11c</u> + MeCCMe	1:5	9d	<u>26</u> (8%) + <u>11c</u> + <u>12a</u> (4%)
<u>11c</u> + PhCCH	1:9	13d (15min 40°C)	<u>11c</u> + Zersetzung

Daß 11b bei der Reaktion von 4 mit PhCCPh nicht entsteht und 11c im Produkt der Umsetzung von 2 mit PhCCPh nur zu geringem Teil enthalten ist, findet somit seine Erklärung, ebenso wie

der hohe Anteil von 11a am Reaktionsprodukt von 3 mit PhCCPh. Aufgrund der Ergebnisse wird folgender Reaktionsweg vorgeschlagen, wobei auch frühere Ergebnisse bei der Reaktion von 1a mit Alkinen aufgenommen sind [56].



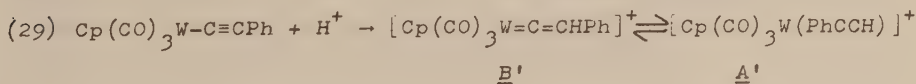
Die erste Stufe, das Substitutionsprodukt A, ist in der Literatur für analoge Reaktionen im $[\text{CpFe(CO)(L)}]$ -System beschrieben worden [10, 11].



Bei unseren Umsetzungen scheint nur in der Reaktion des Inamins MeCCNet_2 das A entsprechende Produkt 33 entstanden zu sein. Die Reaktion von A zu den Produkten 24 unter Abspaltung von L und CO tritt offensichtlich umso mehr in Erscheinung, a) je geringer die sterische Hinderung von L und Alkin, b) je größer die π -Acidität von L und c) je elektronenärmer das Alkin ist.

Die Bildung weiterer Produkte bei den Umsetzungen mit Phenylacetylen und Acetylen ist nicht überraschend. So konnten

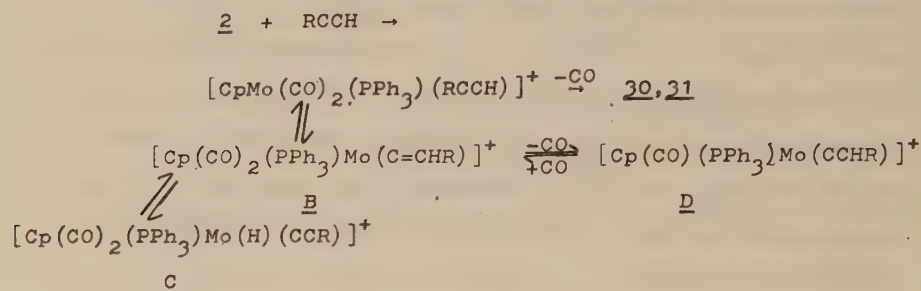
Rosenblum et al. [7] bei der Umsetzung von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2)]^+\text{BF}_4^-$ mit PhCCH keinen Komplex, sondern lediglich 2-Phenyl-naphthalin in geringen Ausbeuten isolieren. Auch Davison und Solar [158] erhielten bei der Reaktion von $[\text{CpFe}(\text{CO})_2(\text{THF})]^+\text{BF}_4^-$ mit PhCCH keinen Mono(alkin)-Komplex, sondern neben $[\text{CpFe}(\text{CO})_3]^+\text{BF}_4^-$ ein Metall-stabilisiertes kationisches Cyclobutenderivat. Die Vorstufe zu diesem Produkt, der Vinyliden-Komplex $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}(\text{C}=\text{CHPh})]^+\text{BF}_4^-$, war hier nicht faßbar, konnte aber bei der Substitution eines CO-Liganden durch PPh_3 synthetisiert werden. Es ist bekannt, daß 1-Alkin- π -Komplexe instabil sind [153] und zu Vinyliden-Komplexen isomerisieren können [67, 145, 157, 159]. Der Vergleich von spektroskopischen Daten von 32a, das bei der Umsetzung von 2 mit PhCCH bei zu hoher Temperatur erhalten wurde, legt nahe, daß auch hier eine solche Isomerisierung stattgefunden hat. Interessant in diesem Zusammenhang ist die von Kolobova et al. beschriebene Reaktion von $\text{Cp}(\text{CO})_3\text{W}-\text{CCPh}$ mit HBF_4 [160]. Die erhaltenen Produkte legen nahe, daß bei der Protonierung ein Vinyliden-Komplex B' als Zwischenstufe entsteht, der entweder durch PPh_3 abgefangen werden kann oder nach Isomerisierung zum π -Alkin-Komplex A' mit noch unumgesetzter Ausgangsverbindung weiterreagiert:



Ferner wurde diskutiert [150, 161], daß π -Komplexe von mono-substituierten Acetylenen zu σ -Alkynyl-Hydrido-Komplexen isomerisieren können und dann eine lineare Polymerisation

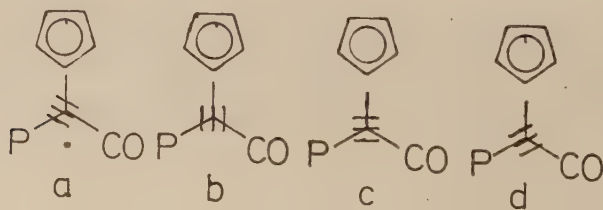
einleiten. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß PhCCH durch Arylmolybdäntricarbone bis zu einem Molekulargewicht von 12000 polymerisiert werden kann [162].

In unserem Fall könnte man nun annehmen, daß folgende Reaktionen ablaufen:



Ohne Röntgenstrukturanalyse wird sich nicht klären lassen, welche Zusammensetzung 32 hat, B, C oder D, oder eine ganz andere Struktur. Da im IR-Spektrum von 32b zwei Carbonylbanden auftreten, erscheint B am wahrscheinlichsten.

Die Tieftemperatur-NMR-Spektren von 26 und 31 zeigen für die Substituenten an der Dreifachbindung 2 bzw. 3 Signale oder Signalgruppen. Dies spricht für die schon öfter beobachtete eingefrorene Rotation des Alkins um die Metall-Alkin-Bindungsachse [3-6, 8, 163]. Für HCCH-Komplexe konnte dies z.B. am $\text{CpCr}(\text{NO})(\text{CO})(\text{C}_2\text{H}_2)$ nachgewiesen werden [164]. Analog der dort und andernorts [5] geführten Argumentation sind auch bei uns vier Rotamere denkbar:



Es wären also maximal 4 Signalpaare für die Acetylenprotonen zu erwarten. Aufgrund theoretischer Überlegungen sollte a) die stabilste Form sein [5,165]. Diesem Rotameren schreiben wir bei 31 die beiden Signale bei tiefstem Feld zu. Ob das Multiplett bei $\delta = 11.25\text{ppm}$ den Rotameren b-d zugeordnet werden kann oder einem Bis(acetylen)-Komplex, kann nicht entschieden werden. Das Auftreten von nur zwei Methylsignalen wird bei 26 mit dem eingefrorenen Rotameren a) erklärt.

Die große Tieffeldverschiebung der CH-Protonen in 30 und 31 wurde auch in anderen RCCH-Komplexen beobachtet und gelegentlich als Indiz für die Wirkung des Alkins als 4-Elektronen-Donor gewertet [166]. Einige Vergleichsdaten sind in Tab.7 zusammengestellt.

Tab.7: ^1H -NMR-Daten verschiedener Acetylen-Komplexe

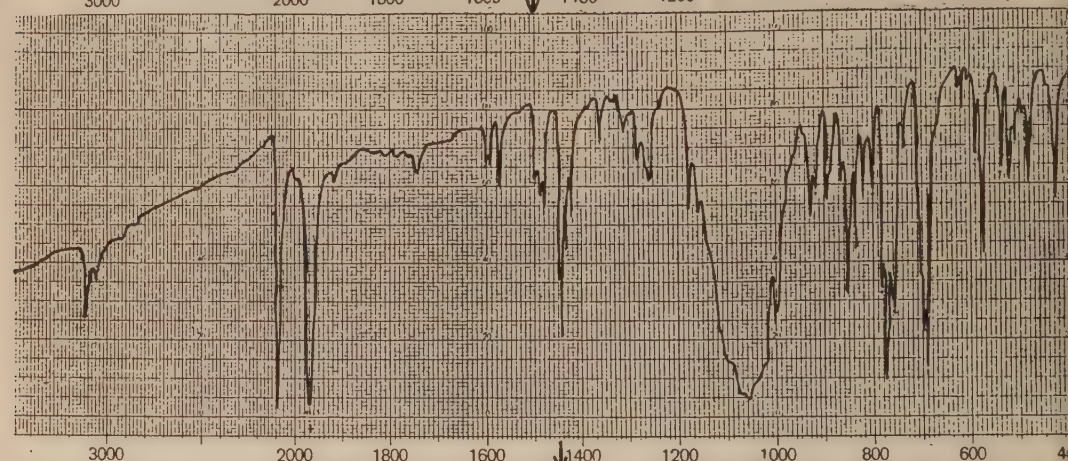
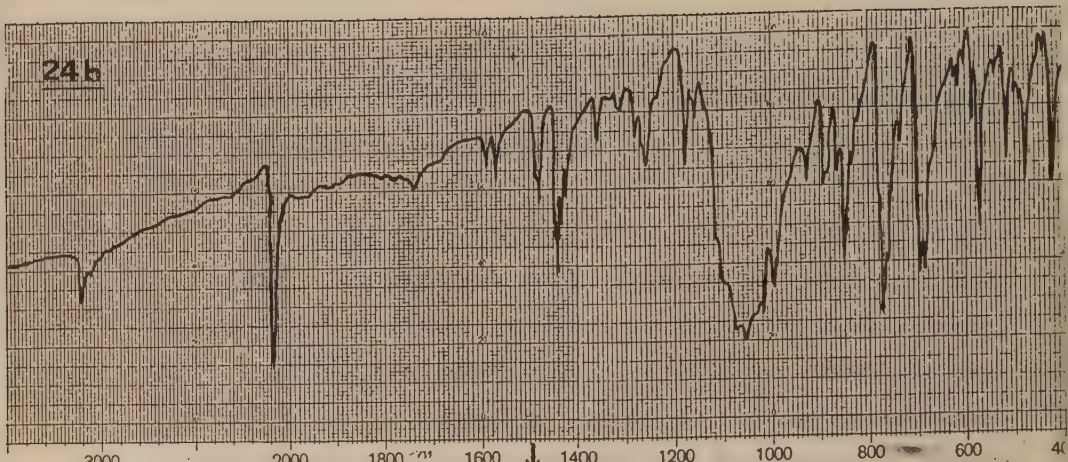
Verbindung	$\delta(\text{CH})$ (ppm)*	Ref.
$[\text{CpMo}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Me}_2\text{HCCCH})]^+$	12.9s/12.7s (M, -90°C)	5
$[\text{CpMo}(\text{CO})(\text{MeCCH})_2]^+ \text{ **}$	9.8-8.9:4q (N)	6
$[\text{Os}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PCy}_3)_2(\text{HCCH})]^+$	8.38/5.75 (M, -30°C)	8
$[\text{Os}(\text{CO})(\text{NO})(\text{PPh}_3)_2(\text{PhCCH})]^+$	8.30s/5.56t (M, 0°C)	8
$\text{CpW}(\text{CO})(\text{Me})(\text{HCCH})$	12.30s/11.52 (T, -25°C)	167
$\text{W}(\text{CO})(\text{S}_2\text{CNMe}_2)_2(\text{HCCH})$	12.58/13.56 (C, -50°C)	168

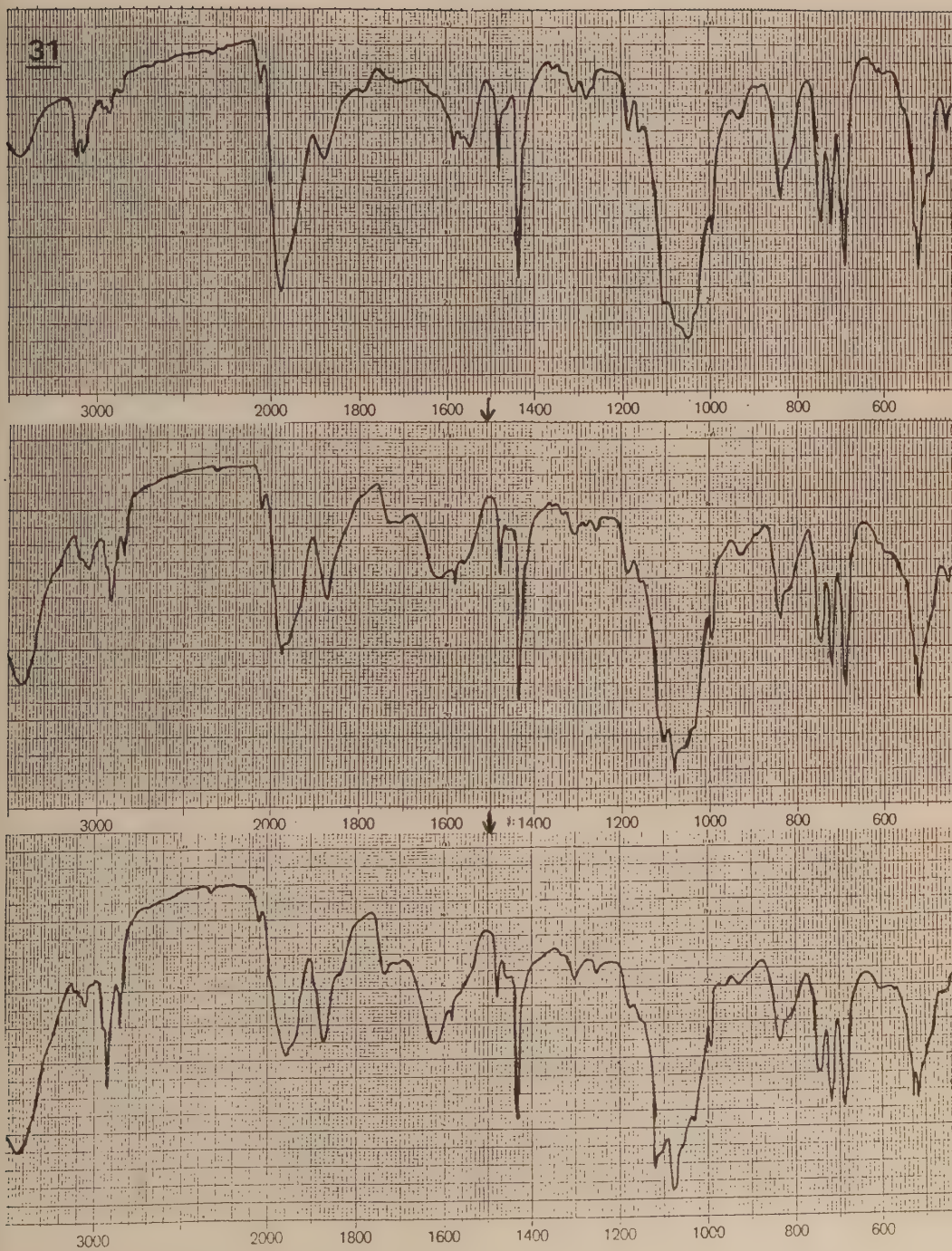
* $\text{C}=\text{CDCl}_3$ $\text{N}=\text{CD}_3\text{NO}_2$ $\text{M}=\text{CD}_2\text{Cl}_2$ $\text{T}=\text{C}_6\text{D}_5-\text{CD}_3$
 ** es wurden auch 4 Singulets im C_5H_5 -Bereich gefunden.

III.4. Reaktion der Alkin-Komplexe mit Halogenidionen

Beim Liegenlassen von KBr-Pillen von 24b wurde eine bathochrome Verschiebung der $\text{V}(\text{CO})$ -Bande um 120 cm^{-1} beobachtet.

Dies wurde versuchsweise einer Umlagerung zu $\text{CpMoCO}(\eta^4-\text{C}_4\text{Ph}_4)\text{Br}$

24b



zugeschrieben [56,169]. Diese Reaktion wurde nochmals sowie auch die entsprechende Reaktion anderer Alkin-Komplexe untersucht. Dabei ergab sich folgendes Verhalten gegenüber KBr:

Tab.8: Verhalten von <u>24</u> - <u>31</u> gegenüber KBr			
Verb.	Reaktion?	$\nu(\text{CO})$ -Shift	$\Delta\nu(\text{CO}) (\text{cm}^{-1})$
<u>24a</u>	+	2047 $\rightarrow$ 1862	185
<u>24b</u> *	+	2090 $\rightarrow$ 1969	121
<u>25</u>	-	-	-
<u>26</u>	+	1973 $\rightarrow$ 1795	178
<u>27</u>	-	-	-
<u>28</u>	-	-	-
<u>29</u>	+	1946 $\rightarrow$ 1790	156
<u>30</u>	-	-	-
<u>31</u> *	+	1976 $\rightarrow$ 1960, 1876	-
* vgl. auch Abbildung ** sehr langsam!			

Neben der Veränderung der $\nu(\text{CO})$ -Banden fällt auch die Abnahme der Intensität der $\nu(\text{CH})$ -Banden des C_5H_5 -Liganden und das Entstehen von $\nu(\text{CH})$ -Banden im aliphatischen Bereich (2850 - 2950 cm^{-1}) auf.

Zur weiteren Untersuchung wurden 26, 29 und 31 mit LiCl in Aceton bei tiefer Temperatur umgesetzt. Während 26 und 31 sofort unter Verfärbung nach Grün reagieren, ist bei 29 zunächst keine Reaktion zu beobachten. Erst nach längerem Rühren bei Raumtemperatur tritt Verfärbung nach orangebraun auf. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{Pet}_3\text{Cl}$ isolieren zusammen mit einer Verbindung, die eine $\nu(\text{CO})$ -Bande bei 1772 cm^{-1} (Nujol) aufweist. Nach längerem Rückflußkochen ist $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{Pet}_3\text{Cl}$ das einzige isolierbare Produkt.

Aus der Reaktionslösung der Umsetzung des Acetylen-Komplexes 31 ließ sich eine Substanz isolieren mit folgenden IR-Banden im Gebiet $1700-2100\text{ cm}^{-1}$: $\nu = 1960\text{vs}, 1868\text{m}, 1794\text{w}$ (cm^{-1} , Nujol), daneben scheint noch BF_4^- vorhanden zu sein. Die Natur dieses Produkts ist vorläufig unklar.

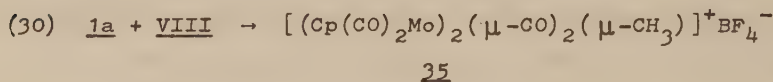
Aus dem Niederschlag der Umsetzung von $[\text{CpMo}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{Me}_2\text{C}_2)]^+ \text{BF}_4^-$ mit LiCl läßt sich mit CH_2Cl_2 ein oranges Produkt 34 extrahieren. Im IR-Spektrum zeigt sich eine Carbonylbande bei 1795 cm^{-1} (Nujol), keine BF_4^- -Bande und eine $\nu(\text{Mo-Cl})$ -Bande bei 270 cm^{-1} . Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in CDCl_3 enthält nur Phenylsignale und ein scharfes, aber intensitätsschwaches Signal bei $\delta = 2.07\text{ppm}$, das noch enthaltenem Aceton zugeordnet wird. Es ist kein Peak im Bereich $\delta = 3$ bis 7ppm zu beobachten; das Produkt sollte demnach keine Cyclopentadienylgruppe enthalten. Im Massenspektrum lassen sich neben den Peaks für PPh_3 und PPh_3O Teilchen nachweisen, denen man die Summenformeln C_9H_7 , $\text{Mo}(\text{C}_{10}\text{H}_{10})$, $\text{Mo}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10})$, $\text{Mo}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10})\text{Cl}$, $\text{Mo}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10})\text{Cl}_2$, $\text{Mo}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10})\text{Cl}_2(\text{CO})$ und $\text{Mo}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10})\text{Cl}_2(\text{CO})_2$ zuordnen kann. Die Gesamtanalyse legt eine Formulierung als $\text{Mo}_2(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_4\text{-Cl}_2(\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O})$ nahe, wobei natürlich zwischen $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$, C_{10}H_8 oder $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ nicht unterschieden werden kann. Die Natur des C_{10}H_n -Liganden bleibt vorerst unklar. Er ist offensichtlich aus zwei Cp-Einheiten entstanden. Die naheliegende Formulierung als Fulvalen $\text{C}_5\text{H}_4\text{-C}_5\text{H}_4$, wie etwa in $(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)_2\text{Mo}_2$ [170] oder $(\text{CpMoH})_2(\mu\text{-C}_{10}\text{H}_8)$ [171, 172] ist mit den NMR-Daten nicht vereinbar, da ein solcher Ligand zu mindestens drei Absorptionen im Gebiet $\delta = 3$ bis 5.5ppm Anlaß gibt, was hier nicht beobachtet wird. Die Formulierung als Naphthalin

oder als Azulen, wie in (azulen) $[\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ [173], beides C_{10}H_8 , ist theoretisch möglich; eine Bildung dieser Liganden aus Cyclopentadienylsystemen ist aber unseres Wissens unbekannt. Ohne Röntgenstrukturanalyse wird sich wohl hier das Problem nicht aufklären lassen.

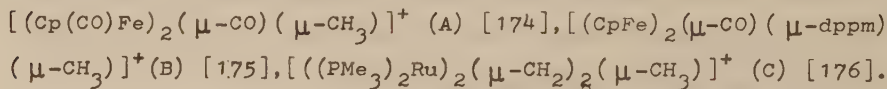
III.5. Umsetzung mit neutralen Carbonyl- und Cyclopentadienyl-Komplexen

III.5.1. Reaktion mit Übergangsmetallmethylverbindungen

Von K. Schlöter wurde bei der Reaktion von 1a mit $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}$ (VIII) ein zweikerniger Komplex erhalten, dem er die Formulierung als 35 zuschrieb:



Solche kationischen methylverbrückten Komplexe sind in letzter Zeit öfters beschrieben worden und wurden meist aus entsprechenden $\mu\text{-CH}_2$ -Komplexen erhalten, so z.B.



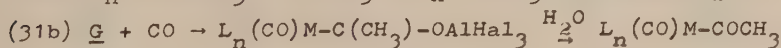
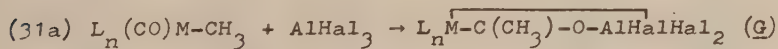
Gelegentlich wurde vermutet, daß solche Systeme im Gleichgewicht mit einer $(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-H})$ -Gruppierung stehen wie in $[(\text{CpRhCO})_2(\mu\text{-CH}_2)(\mu\text{-H})]^+ \text{ (D) [177]}$ oder im neutralen $\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}\text{CH}_2 \text{ (E)} \rightleftharpoons \text{HOs}(\text{CO})_{10}\text{CH}_3 \text{ (F) [178]}$. Ein auffälliger Unterschied der Verbindungen A bis F zu 35 besteht darin, daß im ^1H -NMR-Spektrum die Signale für die verbrückende CH_3 -Gruppe bei deutlich höherem Feld erscheinen als in 35 (Tab.9)

Tab.9: NMR-Signale von metallverbrückenden CH_3 -Gruppen

Verb.	$\delta(\text{CH}_3)$ bzw. $\delta(\text{CH}_2) // \delta(\text{H})$ (ppm)
<u>25</u>	2.96 (M) *
A	-1.88 (M)
B	-2.9 (M)
C	-5.65 (N)
D	9.16/8.57/7.92 // -12.9/-13.0 (N)
E	5.12/4.32 // -15.38/-20.71 (C)
F	-3.68 (C)

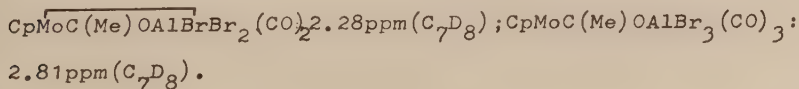
* M = CD_2Cl_2 N = CD_3NO_2 C = CDCl_3

Die CH_3 -Resonanz von 25 ist in einem Bereich zu beobachten, in dem normalerweise die Gruppierungen $(\text{H}_3\text{C})\text{C}^+(\text{OR})\text{R}'$ oder $\text{CH}_3\text{-C=O}$ beobachtet werden [125, 179-181]. In diesem Zusammenhang ist eine Arbeit von Shriver et al. [125] über die Reaktion von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}$, $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$ und $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Me}$ mit den Lewisäuren AlBr_3 , AlCl_3 und BF_3 von Interesse. Es wurde Angriff am O-Atom einer Carbonylgruppe und Insertion des CO-Liganden in die Metall-methyl-bindung beobachtet. Umsetzung mit CO und anschließende Hydrolyse lieferte die entsprechenden Acetyl-Komplexe:



H

Die NMR-Resonanzen der Methylgruppen in G und H liegen nun recht nahe dem von uns beobachteten Wert:



Von uns wurde deshalb 35 nochmals hergestellt und in Kristallen erhalten. Die Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse sind in den Tab. 10 und 11 und in Abb. 2 wiedergegeben. Die asymmetrische Einheit von 35 enthält zwei symmetrie-unabhängige Moleküle, deren Strukturparameter jedoch keine signifikanten Unterschiede aufweisen.

Tab. 10: Ausgewählte Abstände (in pm) in 35. Einander entsprechende Werte aus beiden unabhängigen Molekülen sind einander gegenübergestellt. M(1)-(4) repräsentiert die Schwerpunkte der C_5H_5 -Ringe.

Mo(1) - Mo(2)	290.8(2)	Mo(3) - Mo(4)	291.1(2)
Mo(1) - C(10)	208.2(15)	Mo(3) - C(30)	209.1(16)
Mo(1) - O(10)	214.3(10)	Mo(3) - O(30)	214.2(12)
Mo(1) - C(12)	212(3)	Mo(3) - C(32)	194(2)
Mo(1) - C(13)	204(2)	Mo(3) - C(33)	206(2)
Mo(2) - C(10)	208.1(18)	Mo(4) - C(30)	211.7(16)
Mo(2) - O(10)	213.2(12)	Mo(4) - O(30)	211.8(10)
Mo(2) - C(21)	201(2)	Mo(4) - C(41)	203(2)
Mo(2) - C(22)	207(2)	Mo(4) - C(42)	201(2)
C(10) - O(10)	136(2)	C(30) - O(30)	136(2)
C(10) - C(11)	153(3)	C(30) - C(31)	150(2)
Mo(1) - M(1)	200	Mo(3) - M(3)	200
Mo(2) - M(2)	199	Mo(4) - M(4)	201

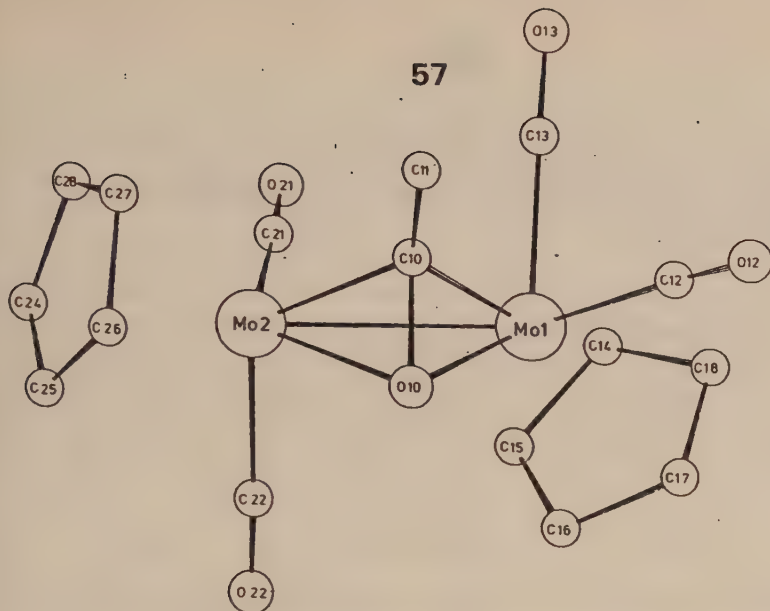
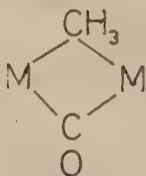
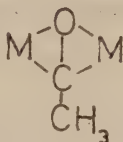


Abb.2: Struktur von 35

Tab.11: Ausgewählte Winkel (in Grad) in 35

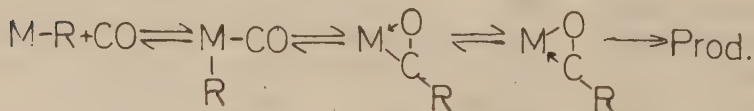
Mo(2) - Mo(1) - C(10)	45.7(5)	Mo(1) - Mo(2) - C(10)	47.3(3)
Mo(2) - Mo(1) - O(10)	47.0(3)	Mo(1) - Mo(2) - O(10)	45.7(5)
Mo(2) - Mo(1) - C(12)	124.6(7)	Mo(1) - Mo(2) - C(21)	74.6(7)
Mo(2) - Mo(1) - C(13)	94.3(6)	Mo(1) - Mo(2) - C(22)	84.7(5)
Mo(2) - Mo(1) - M(1)	122.3	Mo(1) - Mo(2) - M(2)	163.0
M(1) - Mo(1) - C(10)	165.0	M(2) - Mo(2) - C(10)	117.8
C(10) - Mo(1) - C(12)	79.8(8)	C(10) - Mo(2) - C(21)	99.9(8)
C(10) - Mo(1) - C(13)	81.3(7)	C(10) - Mo(2) - C(22)	123.0(7)
O(10) - Mo(1) - C(12)	85.9(8)	O(10) - Mo(2) - C(21)	121.7(7)
O(10) - Mo(1) - C(13)	118.8(6)	O(10) - Mo(2) - C(22)	90.6(6)
C(12) - Mo(1) - C(13)	84.1(9)	C(21) - Mo(2) - C(22)	88.9(9)
		O(10) - C(10) - C(11)	121.4(14)
		Mo(1) - C(10) - Mo(2)	88.6(6)
		Mo(1) - O(10) - Mo(2)	85.7(4)

Aufgrund der Ähnlichkeit der Streufaktoren von C und O ist röntgenographisch nicht zwischen den Gruppierungen 35a und 35b zu unterscheiden.

35a35b

Aufgrund des geringen Bindungsabstandes zwischen den beiden Brückenatomen, den NMR-spektroskopischen Befunden und der Tatsache, daß im IR-Spektrum von 35 keine Banden im Brückencarbonylgebiet $1600-1850\text{ cm}^{-1}$ gefunden wurden, ist 35a eindeutig auszuschließen.

Side-on gebundene Acylgruppen wurden schon oft postuliert oder sogar durch Röntgenstrukturanalyse bewiesen. Im folgenden Gleichgewicht wurde ein plausibler Mechanismus für die CO-Aktivierung durch Metallalkyl-Komplexe vermutet [182]



Die Strukturdaten der verwandten Verbindungen

$\text{Cp}_2\text{MeZr}(\eta^2\text{-C}(\text{CH}_3)\text{O})$ (I) [183], $\text{CpMo}(\text{CO})(\eta^2\text{-RR}'\text{C-NHMe})(\eta^2\text{-PhCHO})$ (J) [184], $(\text{CO})_2(\text{PMe}_3)\text{Mo}(\eta^2\text{-Me}_3\text{SiCH}_2\text{C=O})_2(\mu\text{-Cl})_2$ (K) [185], $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mo}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-PhCN})$ [186], $[\text{CpCl}_2\text{Ta}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-HCO})(\mu\text{-H})$

(L) [187] wurden bestimmt und sind im Vergleich mit denen von 35 und $[\text{CpMo}(\text{CO})_2]_2$ (M) [188] und $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ (N) [189] in Tab.12 zusammengestellt.

Tab.12: Bindungslängen in 35 und in Vergleichsverbindungen(pm)

Verb.	r(CO)	r(MC)	r(MO)	r(MM).	
<u>35</u>	136(2)	208.5/210	214/212	291.0(2)	
I	121	220	229	-	
J	133	226	207	-	
K	-	202	229	-	
L	149.6	209/212	209	318.6	
M	110-124	213/256	-	244.8	
N	116-118	195	-	322.2	

Die CO-Bindungslänge ist gegenüber den üblichen Werten deutlich verlängert, aber nicht so stark wie in dem Tantal-Komplex (L), der ja auch über einen größeren Elektronenmangel am Metall verfügt und deshalb mehr Elektronendichte vom verbrückenden Formyl-Liganden abzieht. Ansonsten sind die strukturellen Ähnlichkeiten dieses Komplexes mit 35 recht groß, v.a. was die Verhältnisse bei den Bindungswinkeln angeht. Ein zusätzlicher verbrückender Hydridligand würde die eigenartig unsymmetrische Struktur von 35 zwar besser erklären können (vgl. die in [187] geführte Diskussion), ist aber weder im NMR-Spektrum nachzuweisen noch mit dem Diamagnetismus von 35 und einer vernünftigen Elektronenbilanz am Metall vereinbar.

Aus Analogiegründen wurden 1a bzw. 1c mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Me}$, $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Me}$ und $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$, außerdem 2 mit $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$ umgesetzt.

III.5.1.a.Umsetzung mit $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Me}$ (XII)

Beim Zusammengeben äquimolarer Mengen von 1a und XII bei -40°C und langsamem Auftauen konnte nach 17h ein orangeroter Niederschlag 36a isoliert werden, der ein komplexes IR-Spektrum (vgl. Abb. 3), im ^1H -NMR-Spektrum aber nur zwei Signale aufwies. Aus der Reaktionslösung konnte in geringen Mengen ein Produkt isoliert werden, das nach seinen spektroskopischen Eigenschaften als $[(\text{CpMo}(\text{CO})_3)_2\text{H}]^+\text{BF}_4^-$ [56] identifiziert wurde. Dieses Produkt war das Hauptprodukt bei längeren Reaktionszeiten bei Temperaturen unter 5°C .

Die Reaktion von 1c mit XII (20% Überschuß) bei Temperaturen unter -20°C liefert nach 11 Tagen einen Niederschlag 37, der durch IR- und ^1H -NMR-Spektren und C,H-Analyse als $[(\text{CpMo}(\text{CO})_3)_2\text{H}]^+\text{SbF}_6^-$ identifiziert wurde. Aus der Reaktionslösung ließ sich ein orangeroter Niederschlag 36b fällen, dessen IR- und ^1H -NMR-Spektrum einige deutliche Unterschiede gegenüber 36a aufweist (vgl. Abb. 4). Kennzeichnend ist das Fehlen einer $\nu(\text{CO})$ -Bande unterhalb 1900cm^{-1} und das Auftreten einer starken Bande bei 1517cm^{-1} , was ein Hinweis auf O-kordiniertes Acyl ist. Das ^1H -NMR-Spektrum enthält vier Signale, je zwei im Cyclopentadienyl- und im Methylgebiet.

Wir vermuten, daß es sich um ein Gemisch aus

$[(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]^+$ und $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo}-\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{MoCp}(\text{CO})_3]^+$ handelt. Denkbar wären auch Komplexe mit weniger Carbonylliganden.

Im IR-Spektrum von 36a fallen die vielen Banden im $\nu(\text{B-F})$ -Gebiet auf. Neben der Absorption von unkoordiniertem BF_4 ist

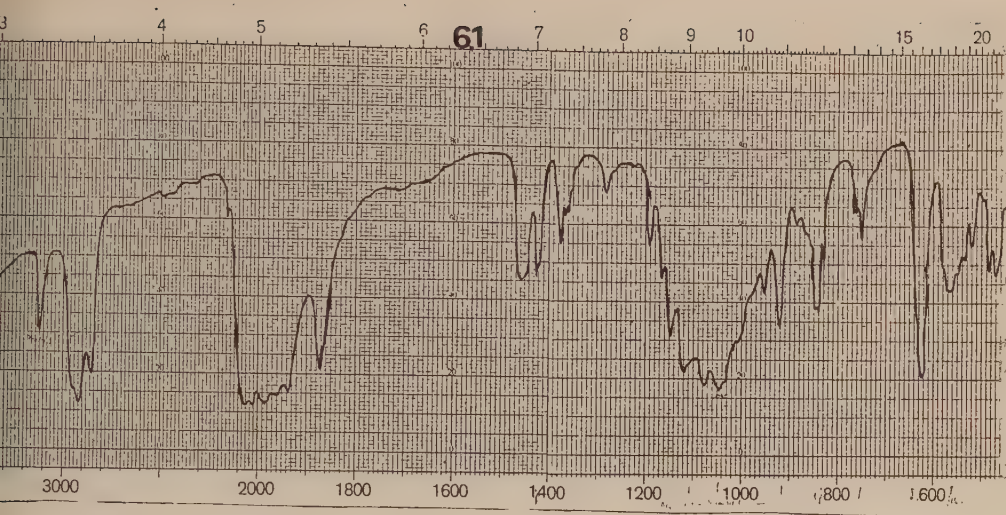


Abb.3:IR-Spektrum von 36a

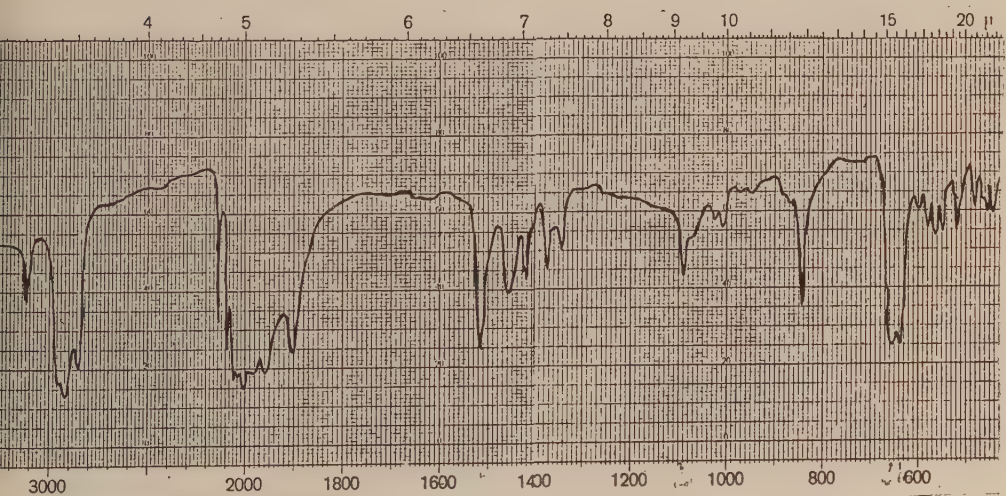


Abb.4:IR-Spektrum von 36b

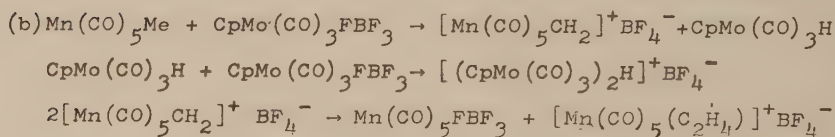
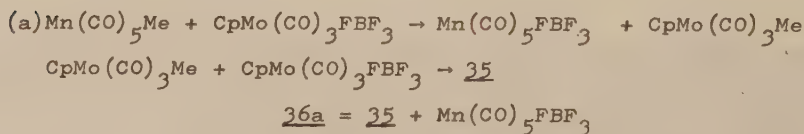
eine verblüffende Übereinstimmung mit dem von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{FBF}_3$ bekannten Aufspaltungsmuster festzustellen [190]:

$$\begin{aligned} \nu(^{11}\text{B-F}): \quad \underline{36a} : 1144\text{m}, 1118\text{s}, 918\text{s}, 747\text{m} \text{ (cm}^{-1}\text{)} \text{ (Nujol)} \\ \text{Mn}(\text{CO})_5\text{FBF}_3 : 1145\text{s}, 1115\text{vs}, 919\text{s}, 749\text{m} \text{ (cm}^{-1}\text{), Nujol)} \end{aligned}$$

Auch die Carbonylbanden oberhalb 2000 cm^{-1} stimmen recht gut mit denen von $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{FBF}_3$ überein:

$$\nu(\text{CO}) \text{ in } \text{Mn}(\text{CO})_5\text{FBF}_3 : 2167\text{vw}, 2070\text{--}2075\text{vs}, 2036\text{s}, 1992\text{w} \text{ (cm}^{-1}\text{), Nujol.}$$

Die Banden unterhalb 2000 cm^{-1} sind denen von 35 sehr ähnlich, ebenso die Signale im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. Wir nehmen deshalb an, daß folgende Reaktionen stattgefunden haben:



Das Auftreten des kationischen Carben-Komplexes $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_2]^+$ [191] kann nur postuliert werden, da auch sein Zersetzungsprodukt $[\text{Mn}(\text{CO})_5(\text{C}_2\text{H}_4)]^+$ [93, 192] nicht nachgewiesen werden konnte. Andererseits kann kein anderer plausibler Mechanismus für das Entstehen der H-verbrückten Spezies gefunden werden. Der Reaktionsweg (b) scheint jedenfalls der bei tiefen Temperaturen bevorzugte Weg zu sein, vielleicht weil die Aktivierungsenergie zur Spaltung der Mn-C-Bindung hier noch nicht aufgebracht werden kann.

III.5.1.b.Umsetzung mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{Me}$ (XIII)

Die Reaktion von 1a mit XIII ergab nach 24h einen Niederschlag, der sich als $[(\text{CpMo}(\text{CO})_3)_2\text{H}]^+\text{BF}_4^-$ durch IR- und NMR-Spektren identifizieren ließ. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung ergab ein Gemisch aus XIII mit $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}$ (IR- und NMR-spektroskopischer Nachweis).

III.5.1.c.Umsetzung von 1c mit $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$ (X)

Äquimolare Mengen von 1c und X wurden bei -30°C in CH_2Cl_2 zusammengegeben und innerhalb 24h auf Raumtemperatur gebracht. Der entstandene Niederschlag erwies sich als Gemisch aus $[\text{CpFe}(\text{CO})_3]^+\text{SbF}_6^-$ und anderen nicht identifizierten Produkten. Aus der Reaktionslösung konnte nach weiteren 24h ein Niederschlag 38 isoliert werden. Die Aufarbeitung der Reaktionslösung lieferte Produkte, die aufgrund ihrer Spektren als $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]^+\text{SbF}_6^-$ (39), $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{COCH}_3$ und $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ identifiziert werden konnten. Das ^1H -NMR-Spektrum von 38 zeigt nur 2 Signale, je eines im Cyclopentadienyl- und Methylgebiet. Die Zersetzung der NMR-Lösung in Aceton- d_6 lieferte eine Vielzahl von Signalen (ca. 20!), von denen sich nur $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}$ und $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{COCH}_3$ zuordnen ließen. Dies ist erstaunlich, denn wenn 38 Mo und Fe enthält, sollte sein NMR-spektrum eigentlich 2 Cp-Resonanzen zeigen, es sei denn, 38 enthält einen Cyclopentadienylring, der an beide Metalle koordiniert ist. Solche Komplexe sind mit Palladium bekannt und wurden von Werner et al. ausführlich untersucht [193].

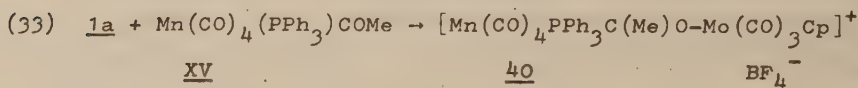
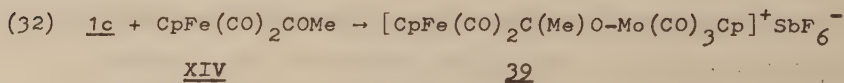
Zur weiteren Aufklärung wurde ein Massenspektrum von 28 aufgenommen; es konnten aber sowohl im normalen als auch im Felddesorptions-Massenspektrum nur Zersetzungsprodukte festgestellt werden.

III.5.1.d.Umsetzung von 2 mit CpFe(CO)₂Me (X)

Die Reaktion von 2 mit X benötigte Reaktionstemperaturen über -10°C und lieferte nach längerer Zeit einen rotbraunen Niederschlag. Laut ^1H -NMR-Spektrum enthält er $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^+ \text{BF}_4^-$, $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]^+ \text{BF}_4^-$ und $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{COCH}_3$ und weitere nicht identifizierte Produkte. Ein zu 35, 36 oder 38 analoges Produkt konnte nicht nachgewiesen werden.

III.5.2.Umsetzung von 1a und 1c mit Acetyl-Komplexen

Da offensichtlich Acetyl-Komplexe bei obigen Reaktionen eine große Rolle spielen, wurde 1c mit XIV und 1a mit XV zur Reaktion gebracht:



Bei der Reaktion nach Gl.32 bildet sich sofort ein Niederschlag 39a, der nach 90min isoliert wird. Aus der Reaktionslösung kann mit Ether ein rotes Produkt 39b gefällt werden. Beide Produkte haben verschiedene IR-, aber identische ^1H -NMR-Spektren (vgl. Abb.5)

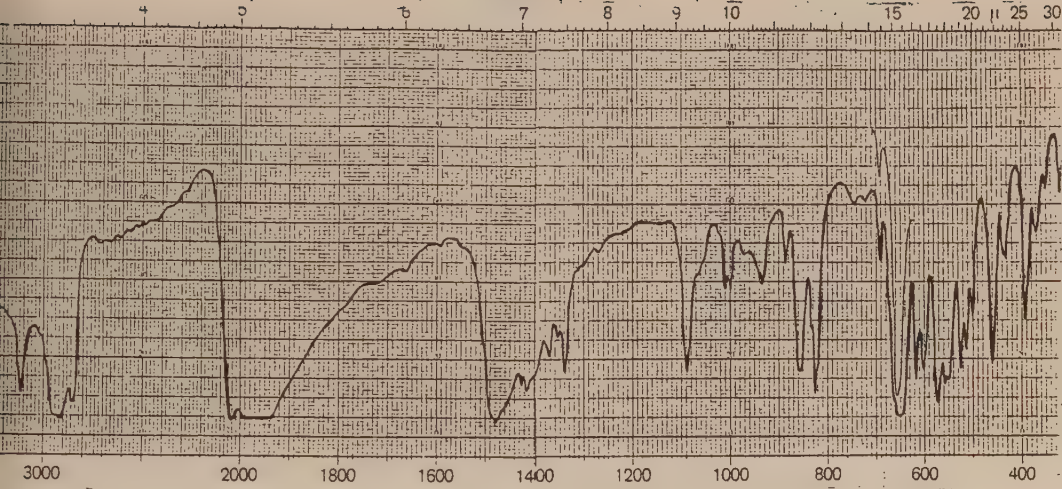
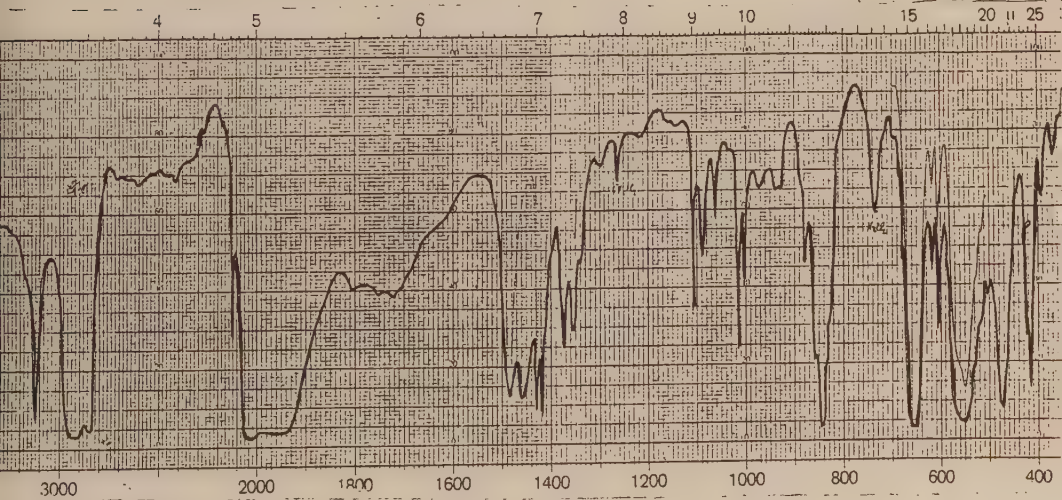
39a39b

Abb. 5: IR-Spektren von 39a und 39b

Charakteristisch im IR-Spektrum sind die Banden für koordiniertes Acetyl bei 1485 und 1090 cm^{-1} (39a) bzw. 1480 und 1088 cm^{-1} (39b). In Lösung liegen 39a und 39b in einem raschen dynamischen Gleichgewicht, sodaß nur ein gemitteltes NMR-Spektrum aufgenommen werden kann. Die Zersetzung der Lösungen in Aceton führte zu $[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{OCMe}_2)]^+\text{SbF}_6^-$ und $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{COCH}_3$. Von 39b konnten Kristalle erhalten werden, die zur Zeit röntgenographisch untersucht werden.

Die Umsetzung nach Gl. 32 erfolgte in CH_2Cl_2 bei -30°C rasch. Es konnte mit Hexan ein orangefarbenes Produkt gefällt werden, das nach seiner Aufarbeitung im IR-Spektrum breite Banden im Carbonylgebiet, aber auch die charakteristische Bande für koordiniertes Acetyl bei 1483 cm^{-1} (vs, br) aufwies. Von 40 sind cis/trans-Isomere am Mangan möglich, was das Auftreten von jeweils zwei Signalen im Cp- und CH_3 -bereich sowie im ^{31}P -NMR-Spektrum erklärt. Bei der Zersetzung von Lösungen in Aceton waren NMR-spektroskopisch $[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{OCMe}_2)]^+$, cis-/trans- $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{COME}$ und $\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)\text{Me}$ oder $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Me}$ nachzuweisen.

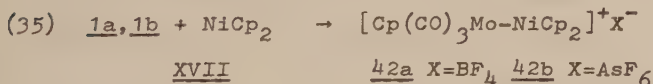
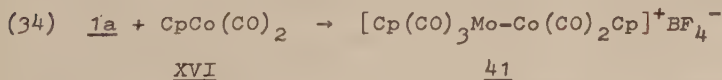
Komplexe mit übergangsmetallkoordiniertem Acyl sind schon seit längerem bekannt und wurden z.T. durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisiert [z.B. 194, 195].

Nach Abschluß unserer Arbeiten berichteten La Croce und Cutler [217] über eine Reihe ähnlicher, teilweise gleicher Umsetzungen, und zwar von $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{FPF}_5$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) und $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{L}]^+$ ($\text{L}=\text{THF}, \text{Me}_2\text{C}=\text{CH}_2$) mit Methyl- und Acetyl-Komplexen $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{Me}$ und $\text{CpFe}(\text{CO})(\text{L}')\text{COCH}_3$. Ihre Ergebnisse decken

sich zum großen Teil mit den unseren. Bei der Umsetzung von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{FPF}_5$ mit $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Me}$ erhielten sie allerdings nur 39, bei der Umsetzung mit $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}$ neben 35 auch einen unsymmetrisch acetylverbrückten Komplex $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{C}(\text{CH}_3)\text{O}-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]^+\text{PF}_6^-$.

III.5.3. Umsetzungen mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ und Nickelocen

Die basischen Eigenschaften von $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ sind bekannt [196]. Nickelocen ist ein 20-Elektronensystem. Beide Verbindungen sollten bei der Reaktion mit unseren Lewisäuren zu stabilen Addukten führen. Tatsächlich reagieren XVI und XVII sofort mit 1a bzw. 1b in CH_2Cl_2 bei -30°C . Es wird deshalb vermutet, daß folgende Reaktionen ablaufen:

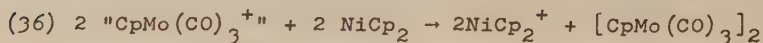


Das IR-Spektrum von 41 zeigt keine Besonderheiten; es treten 6 Carbonylbanden in Nujol auf. Im ^1H -NMR-Spektrum sind 2 Signale zu beobachten, bei der Zersetzung in Aceton entstehen $[\text{CpMo}(\text{CO})_3(\text{OCMe}_2)]^+$ und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$. Die Produkte nach Gl. 35 haben nicht ohne weiteres erklärbares spektroskopische Eigenschaften. Sowohl 42a als auch 42b zeigen im IR-Spektrum Carbonylbanden, die mit denen von $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ mehr oder weniger identisch sind. Andererseits sind aber auch die Absorptionen von BF_4^- bzw. AsF_6^- zu erkennen. Aufgrund der

Schwerlöslichkeit von 42 war es schwierig, NMR-Spektren zu erhalten, zumal offensichtlich paramagnetische Verbindungen anwesend waren, die zu einer starken Signalverbreiterung führten. Möglicherweise ist 42 paramagnetisch.

Neutrale Verbindungen vom Typ $\text{Cp}_2\text{M-M}'(\text{CO})_3\text{Cp}$ sind bekannt: z.B. mit $\text{M}=\text{Nb}$, $\text{M}'=\text{Mo}$ [197], das NMR-Resonanzen bei $\delta=5.37$ und 4.92ppm (10:5) (THF) aufweist, oder das paramagnetische $\text{Cp}_2\text{Ti-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}$ [198], dessen IR-Daten den von uns gefundenen Werten recht ähnlich sind: $\nu(\text{CO}) = 1956; 1928; 1903 \text{ cm}^{-1}$. Auch dort wurde die auffallende Übereinstimmung mit den Daten von $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ festgestellt. In unserem Fall handelt es sich jedoch um einen kationischen Komplex, der eigentlich $\nu(\text{CO})$ -Absorptionen bei größeren Wellenzahlen zeigen sollte.

Von Nickelocen sind zwei Reaktionstypen bekannt: zum einen die leichte Übertragung eines Cyclopentadienylliganden auf andere Komplexe [199], zum anderen die Oxidation zum NiCp_2^+ -Kation [200]. Es ist deshalb zu diskutieren, ob eine Reaktion nach Gl. 36 stattgefunden hat:



Da die C,H-Analyse von 42 recht genau mit der oben angegebenen Struktur übereinstimmt, müßten die beiden Produkte nach Gl. 36 im richtigen stöchiometrischen Verhältnis angefallen sein. Dies ist aber sehr unwahrscheinlich.

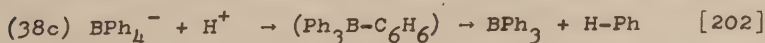
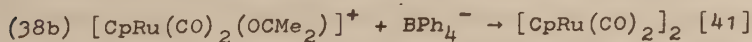
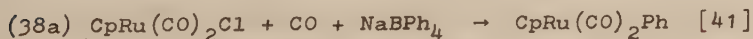
III.6. Sonstige Reaktionen

III.6.1. Umsetzung von 2 mit Natriumtetraphenylborat

Versetzt man eine Lösung von 2 in CH_2Cl_2 bei -30°C mit NaBPh_4 , so kann unterhalb 0°C aus der Lösung ein purpurvioletter Niederschlag 43 gefällt werden. Das IR-Spektrum weist ihn als cis-Dicarbonyl aus; es sind keine BF_4^- -Banden mehr zu beobachten, dagegen starke Aromatenbanden.

Im ^{11}B -NMR-Spektrum erscheint ein Signal bei $\delta = 6.55\text{ppm}$ (CD_2Cl_2 , Varian FT-80), das bei längerem Stehen der Lösung bei Raumtemperatur verschwindet. ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren identifizieren als Zersetzungsprodukt $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{Cl}$. Der Verbleib des BPh_4^- bleibt unbekannt.

Die Bildung von $\pi\text{-PhBPh}_3$ -Komplexen ist schon länger bekannt; die von uns gefundenen IR- und NMR-Daten sprechen aber gegen diese Formulierung. In den π -Komplexen treten nämlich im ^1H -NMR-Spektrum für das π -koordinierte Phenyl charakteristische Signale zwischen $\delta = 5.5$ und 6.7ppm auf: So im $(\text{C}_5\text{H}_6)\text{RhPhBPh}_3$ bei 6.34 und 6.67ppm [201a] und in $\text{CpRu}(\text{PhBPh}_3)$ bei 5.61 und 6.22ppm [201b]. Die Instabilität von nicht π -gebundenem Tetraphenylborat ist ebenfalls bekannt. Häufig werden statt dessen nur noch die σ -Phenyl-Komplexe erhalten:

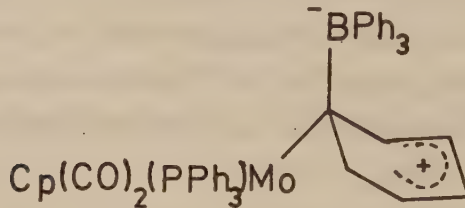


Für den in unserem Fall zu erwartenden Komplex $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3\text{Ph}$ werden in der Literatur [203] folgende Daten angegeben:

$$\nu(\text{CO}) = 1935\text{vs}, 1859\text{vs} (\text{CHCl}_3) \quad \delta(\text{C}_{55}) = 4.84\text{ppm} (\text{CDCl}_3)$$

Die IR-Daten von 43 stimmen mit diesen Daten nicht überein. Außerdem läßt die Integration der ^1H -NMR-Signale und das Auftreten einer ^{11}B -Resonanz eine Formulierung als σ -Phenyl-Komplex nicht zu, auch wenn die C,H-Analyse exakt auf diese Zusammensetzung "paßt".

In Analogie zu Gl. (38c) kann 43 vielleicht als σ -gebundenes Cyclohexadienylderivat formuliert werden:



Es ist aber auch möglich, daß in 43 ein "nacktes" 16-Elektronen-Kation $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3]^+$ vorliegt.

III.6.2. Umsetzung von 10 mit Xenon

Kondensiert man auf eine Pentansuspension von 10 bei -120°C Xenon auf und erhöht langsam die Temperatur, so tritt etwa bei -108°C eine Verfärbung von gelborange nach rot auf. Diese Verfärbung ist durch Temperaturerhöhung oder -erniedrigung um wenige Grade reversibel rückgängig zu machen. Eine Wechselwirkung $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe}^+ \dots \text{Xe}$ oder $\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Fe} \dots \text{F-BF}_2\text{-F} \dots \text{Xe}$ erscheint möglich (vgl. $\text{Cr}(\text{CO})_5 \dots \text{Xe}$ [204]).

III.6.3. Reaktion von 10 mit Joddampf

Kondensiert man Joddampf auf eine Lösung von 10 in CH_2Cl_2 , so kann ein Produkt isoliert werden, das nach seinem IR-Spektrum $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{I}$ ist ($\nu(\text{CO}) = 2042\text{vs}, 1998\text{vs}, (\text{cm}^{-1}, \text{CDCl}_3)$). Es läßt sich allerdings kein BF_4 -haltiges Produkt erhalten.

C. Experimenteller Teil

I. Arbeitsmethodik

Alle Reaktionen wurden in Schlenkrohren unter Argon, meist in Methylenchlorid als Lösungsmittel ausgeführt. Die Produkte wurden, soweit sie nicht schwerlöslich waren, mit Hexan oder Ether gefüllt und in Schlenk-Fritten oder durch Zentrifugieren (Laborzentrifuge Macrofuge 6-4, Fa. Heraeus-Christ GmbH, Osterode) isoliert. Getrocknet wurde im Ölpumpenvakuum oder an einer Quecksilberdiffusionspumpe (10^{-2} bis 10^{-3} Torr).

Methylenchlorid wurde durch eine etwa 3m lange Säule mit Molekularsieb $4\text{\AA}$ vorgetrocknet, über Phosphorpentoxid rückflußgekocht, mit Argon gesättigt und für besonders wasserempfindliche Verbindungen nochmals unmittelbar vor Versuchsbeginn durch eine mit Molekularsieb gefüllte Säule gegeben. Hexan wurde jedesmal frisch über Kalium rückflußgekocht und abdestilliert. Die übrigen Lösungsmittel wurden nach den üblichen Verfahren absolutiert.

II. Meßgeräte

IR-Spektren: Perkin-Elmer 325 Infrarot Gitterspektrometer,
CsBr, NaCl, AgCl oder AgBr-Fenster

NMR-Spektren: a) Varian: EM 360, A 60, HA 100, FT 80
b) JEOL: FX 90
c) Bruker: WP 200

Massenspektren: Varian CH 7

Röntgenstrukturanalyse: Syntex R3 Crystallographic System

Elementaranalysen: Die C, H, N, S-Analysen wurden normalerweise im mikroanalytischen Laboratorium des Instituts für Anorganische Chemie der Universität München, die Analysen von 31 und 34 wurden vom mikroanalytischen Labor Dr. F. und E. Pascher, Bonn, ausgeführt.

III. Ausgangsverbindungen

1. Tritylsalze:

Ph_3CBF_4 (Fluka, Neu-Ulm), Ph_3CAsF_6 (Merck, Darmstadt) und Ph_3CSbF_6 (Atlanta, Heidelberg) wurden folgendermaßen gereinigt: Ca. 10g Tritylsalz werden 1h in ca. 100ml CH_2Cl_2 gerührt. Es wird vom Ungelösten abgefrittet, der Rückstand mit 50 ml CH_2Cl_2 gewaschen. Die gesammelten Filtrate werden auf die Hälfte eingeeengt. Der gebildete Niederschlag wird isoliert, und nach dem Waschen mit 3x10ml Et_2O drei Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: ca. 7.5g.

2. Hydride und Methylverbindungen:

Die Verbindungen I bis X und XII bis XV wurden nach bekannten Literaturverfahren meist in etwas modifizierter Form dargestellt. Dies ist in Tab. 13 zusammengefaßt.

3. Alkine:

Tolan, 2-Butin, Acetylendicarbonsäuredimethylester und 1-diethylaminopropin waren handelsübliche Produkte und wurden ohne jede weitere Vorreinigung eingesetzt. Phenylacetylen wurde im Hochvakuum destilliert und unter Argon bei -30°C aufbewahrt. Acetylen wurde durch konz. Schwefelsäure und ein Kühlbad mit -60°C geleitet, um es von Wasser und Aceton zu befreien.

4. Phosphane:

PPh_3 , PEt_3 (Fluka), dppe (Strem) wurden ohne Vorreinigung verwendet. Triphenylphosphit (Merck) wurde durch Extraktion mit NaOH von Phenol befreit, im Hochvakuum destilliert und im Kühlschrank unter Argon aufbewahrt.

Tab. 13 Darstellung der Ausgangsverbindungen

Verb.	Ausgangsverbindungen	Lösungsmittel	Ref.
Ia	$\text{KCpMo}(\text{CO})_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$	THF	205a
Ib	$\text{HCpMo}(\text{CO})_3 + \text{PPh}_3$	Toluol oder Hexan	206, 207
Ic	$\text{HCpMo}(\text{CO})_3 + \text{P(OPh)}_3$	Hexan	206, 207
Id	$\text{HCpMo}(\text{CO})_3 + \text{PET}_3$	Hexan/ -20°C	207
IIa	a) $\text{NaOH} + \text{Co}_2(\text{CO})_8$ b) $\text{NaCo}(\text{CO})_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$	THF	208
IIb	a) $\text{Na/Hg} + (\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3)_2$ b) $\text{NaCo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$	H_2O	209a
III	$\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{PPh}_3 + \text{KOH} + \text{HCHO}$	THF	210
IV	$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 + \text{PPh}_3 + \text{NaBH}_4$	THF	210
V	$\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2 + \text{NaBH}_4$	EtOH	209b
VI	$\text{WCl}_6 + \text{NaCp} + \text{NaBH}_4$	EtOH	209c
VII	$\text{ReCl}_5 + \text{KCp} + \text{NaBH}_4 + \text{LiCl}$	THF	116
VIII	$\text{KCpMo}(\text{CO})_3 + \text{MeI}$	THF	211
IX	$\text{KCpW}(\text{CO})_3 + \text{MeI}$	THF	212
X	a) $\text{K} + \text{Ph}_2\text{CO} + \text{Cp}_2\text{Fe}_2(\text{CO})_4$ b) $\text{KCpFe}(\text{CO})_2 + \text{MeI}$	THF	205b
XII	a) $\text{Na/Hg} + \text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ b) $\text{NaMn}(\text{CO})_5 + \text{MeI}$	THF	205b
XIII	wurde freundlicherweise durch K. Raab zur Verfügung gestellt	THF	213
XIV	$\text{KCpFe}(\text{CO})_2 + \text{CH}_3\text{COCl}$	THF	205c
XV	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{Me} + \text{PPh}_3$	THF	205d
		THF	214
		THF	215

5. Sonstige:

Nickelocen wurde aus $\text{NiBr}_2 \cdot \text{dme}$ und NaCp in Anwesenheit von Amin dargestellt und durch Sublimation gereinigt [205e]. Natrium-N-benzylidithiocarbamat (XI) wurde freundlicher-
weise von R. Schierl, Dicarbonylcyclopentadienylkobalt von V. Thorn zur Verfügung gestellt, Alle übrigen Reagenzien waren handelsübliche Produkte und wurden als solche zur Reaktion gebracht.

IV. Darstellung der Verbindungen 1 bis 4

1. Umsetzungen von 1a-Id mit Tritylsalzen, allgemeine Arbeitsmethodik

Etwa 1mmol Tritylsalz wird in etwa 10 ml CH_2Cl_2 gelöst und abgekühlt. Zu dieser Lösung wird das Hydrid spatelweise zugegeben und der Verbrauch an Ph_3C^+ IR-spektroskopisch anhand des Verschwindens **der charakteristischen Bande** bei 1355 cm^{-1} überprüft. Der Endpunkt dieser "Titration" wurde gleichzeitig durch einen Farbumschlag von dunkelrot nach leuchtend violett (1a, 2-4) bzw. purpurviolett (1b, 1c) angezeigt.

1b, 1c und 2 fallen von selbst aus, die übrigen Verbindungen müssen durch Hexan gefällt werden. Beim Dekantieren der überstehenden Lösungen von 1b, 1c und 2 in -60°C kaltes Hexan bildet sich ein leuchtend violetter Niederschlag. Die Verbindungen 2 und 4 neigen zum Ölen, können aber durch mehrmaliges Waschen mit Hexan zur Kristallisation gebracht werden. Die Niederschläge werden abzentrifugiert, zweimal mit je 10 ml Hexan bei -50°C gewaschen und bei Temperaturen von -20 bis 0°C einen Tag im Hochvakuum getrocknet. Alle Verbindungen haben nach dem Trocknen eine blauviolette Farbe. 2 hält hartnäckig Triphenylmethan fest und ist von diesem auch durch vielfaches Waschen mit Hexan nicht zu befreien. Die Reaktionstemperaturen sind im einzelnen:

1b: -45°C ; 1c: -35°C ; 2: -45°C ; 3: -53 bis -45°C ; 4: -60°C

2.1. Reaktion von Tetracarbonylhydridokobalt (IIa) mit Ph_3CSbF_6

Aus $\text{NaCo}(\text{CO})_4$ und H_2SO_4 wird IIa frisch hergestellt und in ein auf -80°C gekühltes Schlenkrohr umkondensiert. Nach Zugabe von 5 ml CH_2Cl_2 und 10 ml Hexan wird mit Ph_3CSbF_6 versetzt und die Temperatur im Laufe von drei Tagen auf -40°C erhöht. Bei -50°C setzt allmählich Gasentwicklung ein. Der Verbrauch des Tritylsalzes wird anhand des IR-Spektrums verfolgt. Nach drei Tagen wird der ausgefallene Niederschlag isoliert, gewaschen und getrocknet. Im IR-Spektrum zeigen sich keine Carbonylbanden, dagegen etwas unumgesetztes Ph_3CSbF_6 mit einer relativ starken $\nu(\text{Sb-F})$ -Bande bei 675 cm^{-1} . Aus der Reaktionslösung wird das CH_2Cl_2 abdestilliert. Die zurückbleibende Hexanlösung zeigt das IR-Spektrum von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$:

$\nu(\text{CO}) = 2106, 2070, 2042, 2021, 1990\text{sh}, 1864\text{sh}, 1856\text{ cm}^{-1}$ (vgl. [2.1])

2.2. Reaktion von Tricarbonylhydridotriphenylphosphankobalt (IIb) mit Ph_3CBF_4

Es wird eine Lösung von 0.83 mmol Ph_3CBF_4 in 10 ml CH_2Cl_2 bei -50°C hergestellt und mit einer Lösung von 1 mmol IIb in 15 ml CH_2Cl_2 versetzt. Bei langsamer Erhöhung der Temperatur fällt allmählich ein braunroter Niederschlag aus, im IR-Spektrum nimmt die Intensität der Banden der Reaktionspartner ab. Nach Erreichen von Raumtemperatur wird der Niederschlag abgefrittet, zwei Stunden im Hochvakuum getrocknet und IR-spektroskopisch untersucht. Er erweist sich als $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$, daneben tritt eine relativ starke $\nu(\text{BF})$ -Absorption bei 1070 cm^{-1} auf.

$\nu(\text{CO}) = 1928\text{vs}, \text{br}, 1896\text{sh (cm}^{-1}, \text{KBr)}$

Analyse: $\text{C}_{42}\text{H}_{30}\text{Co}_2\text{O}_6\text{P}_2$: Ber./gef.: C: 62.23%/60.54%; H: 3.73%/3.98%

Die eingedunstete Reaktionslösung erweist sich im wesentlichen als Ph_3CH (Nachweis durch $^1\text{H-NMR}$). Der obige Niederschlag wird einige Tage mit Wasser gerührt, abgefrittet und vier Stunden im Hochvakuum getrocknet. Die $\nu(\text{B-F})$ -Bande ist im IR-Spektrum verschwunden, tritt dagegen im Spektrum der zur Trockene eingegangenen wäßrigen Phase als einzige Absorption neben $\nu(\text{OH})$ und $\delta(\text{OH})$ auf.

3. Carbonyltris(triphenylphosphan)rhodiumtetrafluoroborat (5)

0.5 mmol Ph_3CBF_4 werden in 10ml CH_2Cl_2 gelöst und bei Temperaturen von -40° bis -34°C mit III versetzt, solange, bis im IR-Spektrum das völlige Verschwinden von Tritylsalz angezeigt ist. Gleichzeitig ist Dunkelfärbung der Lösung und Ausfallen eines hellen gelbbraunen Niederschlags zu beobachten. Dieser wird durch Zentrifugieren abgetrennt und 3h im Ölpumpenvakuum bei -35° getrocknet.

$$\nu(\text{CO}) = 2021\text{w}, 1994\text{m}, 1984\text{sh}, 1966\text{vs}, 1918\text{vw} \text{ (cm}^{-1}\text{, Nujol)}$$

Die Reaktionslösung wird bei -40°C mit 10ml Hexan versetzt und der ausgefallene Niederschlag durch Zentrifugieren isoliert. Nach 8h Trocknen im Ölpumpenvakuum bei -28° bis -20°C wird 5 als gelbes Pulver gewonnen.

4. Carbonyltris(triphenylphosphan)iridiumtetrafluoroborat (6)

0.7mmol Ph_3CBF_4 in 15ml CH_2Cl_2 wird bei -40°C mit IV bis zum Verschwinden der Tritylbanden im IR-Spektrum versetzt. Dabei ist eine Grünfärbung der Lösung zu beobachten. Das durch Füllen mit 20ml Hexan erhaltene Öl wird von der überstehenden Lösung abgetrennt und durch Ausrühren mit 25ml Hexan zur Kristallisation gebracht. Nach Abtrennen des Fällungs-

mittels wird der Niederschlag 8h bei -30° bis -20°C im Hochvakuum getrocknet. Es bleibt 6 als gelbes Pulver zurück.

5. Carbonyltetrafluoroboratodihydridobis(triphenylphosphan)-iridium(7)

0.48 mmol Ph_3CBF_4 werden in 10ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -50°C mit einer -30°C kalten Lösung von 0.57mmol V in 3ml CH_2Cl_2 versetzt. Nach zwei Stunden wird 15ml Hexan zugegeben, die Temperatur wird zwischen -78° und -45°C gehalten. Das ausgefallene gelbe Pulver wird abzentrifugiert und 6.5h im Hochvakuum bei -35° bis -2°C getrocknet. Es bleibt gelblich weißes 7 zurück.

6.1. Umsetzung von Cp_2WH_2 (VI) mit Ph_3CBF_4 bzw. Ph_3CAsF_6

0.6 mmol VI werden in 10ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -80°C gekühlt. Es wird das Tritylsalz spatelspitzenweise zugesetzt und jeweils solange bei -80° bis -60°C gerührt, bis es laut IR-Spektrum abreagiert hat. Dieses Verfahren wird solange fortgesetzt, bis zugesetztes Ph_3C^+ nicht mehr reagiert. Es wird mit 20ml Pentan gefällt, abdekantiert, mit 20ml Pentan gewaschen und bei Raumtemperatur im Ölpumpenvakuum getrocknet. Der gelbgrüne Rückstand (8) färbt sich an Luft blauviolett.

6.2. Umsetzung von Cp_2ReH (VII) mit Ph_3CBF_4

Etwa 0.25mmol VII werden in 5ml CH_2Cl_2 gelöst, auf -80°C gekühlt und mit Ph_3CBF_4 versetzt, bis im IR-Spektrum die Tritylbanden nicht mehr verschwinden. Durch Zugabe von 7ml Hexan läßt sich ein Niederschlag fällen, der abzentrifugiert und 8h im Hochvakuum getrocknet wird.

7.1. Umsetzung von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ (X) mit Ph_3CBF_4

Etwa 0.9mmol Ph_3CBF_4 und 1.1mmol X werden in festem Zustand gemischt. Bei ca. 0°C wird mit 20ml CH_2Cl_2 versetzt und während 26h ein Temperaturbereich von -5° bis $+5^\circ\text{C}$ eingehalten. Dann wird mit 20ml Hexan gefällt, abzentrifugiert und 4h bei Raumtemperatur im Hochvakuum getrocknet. Da das IR-Spektrum noch die Anwesenheit von unumgesetzten Ph_3CBF_4 zeigt, wird nochmals in 10ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -5°C mit etwa 0.9mmol X versetzt. Nach vier Stunden wird erneut mit Hexan gefällt, abzentrifugiert und getrocknet. Es bleibt ein Gemisch eines rotgelben und orangegelben Niederschlags zurück.

7.2. Umsetzung von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{Me}$ (VIII) mit Ph_3CBF_4

0.79mmol Ph_3CBF_4 werden in 10ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -27°C mit 0.88mmol VIII versetzt. Innerhalb von 7h wird auf $+5^\circ\text{C}$ gebracht und 6d bei dieser Temperatur gehalten. Der entstandene Niederschlag wird abgetrennt und nach dem Trocknen IR-spektroskopisch als $[\text{CpMo}(\text{CO})_4]^+\text{BF}_4^-$ identifiziert. Die Reaktionslösung wird 14d bei Raumtemperatur gerührt, vom entstandenen Niederschlag abdekantiert und auf 20ml Et_2O gegossen. Der gelbe Niederschlag wird durch Zentrifugieren isoliert und zwei Stunden im Hochvakuum bei Raumtemperatur getrocknet.

7.3. Umsetzung von $\text{CpW}(\text{CO})_3\text{Me}$ (IX) mit Ph_3CBF_4

0.15mmol Ph_3CBF_4 in 5ml CH_2Cl_2 werden bei -20°C mit 0.2mmol IX versetzt, wobei allmählich eine Verfärbung nach olivgrün beobachtet wird. Nach 24d bei Raumtemperatur, während denen öfters mit geringen Mengen Ph_3CBF_4 versetzt wird, kann ein schwarzer Niederschlag und eine braune Lösung isoliert werden.

Der Niederschlag wird drei Stunden im Hochvakuum getrocknet, die Lösung auf 5ml Et₂O gegossen und der entstandene braune Niederschlag isoliert und ebenfalls drei Stunden im Hochvakuum getrocknet.

8. Umsetzung mit N- und P-Donorliganden. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Etwa 0.5 bis 1mmol der Tetrafluoroborato-Komplexe 1 - 4 werden in situ in 10ml CH₂Cl₂ dargestellt, bzw. 0.25mmol vorher isoliertes 7 in 10ml CH₂Cl₂ aufgelöst. Bei tiefen Temperaturen werden die Phosphane in äquimolaren Mengen bis hin zu 50% Überschuß (Ausnahme: 16: dppe in 20% Unterschuß) bzw. Acetonitril in vier- bis fünffachem Überschuß zugegeben, wobei bald eine Verfärbung von violett nach rot bis orange (Ausnahme: 18: vorher und nachher gelb) auftritt. Je nach Geschwindigkeit des Farbumschlags wird nach unterschiedlicher Reaktionszeit gefällt (Ausnahme: 15 fällt von selbst aus) und, wenn erforderlich, umkristallisiert und im Hochvakuum getrocknet. Alle Produkte sind gelb gefärbte Pulver. Die genauen experimentellen Daten sind in Tab. 14 zusammengestellt.

8.1. Umsetzung von 5 mit Acetonitril

0.5mmol des Rh-Komplexes 5 werden bei 25°C in 5ml CH₂Cl₂ mit 4mmol CH₃CN versetzt. Nach 2h wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand getrocknet. Laut IR-Spektrum ist keine Umsetzung festzustellen.

Tab.14: Reaktionsbedingungen für die Umsetzungen von 1-4
mit N-und P-Donoren

Verb.	Temperatur	Dauer	Fällungsmittel	Umkristallisation
<u>11a</u>	-30°C	einige min	H	E/M 10:1
<u>11b</u>	-30°C	einige min	P	-
<u>12a</u>	-55° bis 25°C	10h	E	E/M 1.2:1
<u>12b</u>	-37° bis -15°C	2.5h	E	E/M 4:1
<u>13</u>	-30° bis 25°C	4d	H	A/H/E 2:1:2
<u>14</u>	-37°C	30min	H	E/M. 11:2
<u>15</u>	-30°C	einige min	-	-
<u>16</u>	-35° bis -20°C	3h	E	-
<u>17</u>	-35° bis -17°C	1.5h	H	-
<u>18</u>	-33° bis 25°C	18h	H	-

H=Hexan P=Pentan E=Et₂O A=Aceton M=CH₂Cl₂

9. Tricarbonylcyclopentadienyl (dihydrogensulfid)molybdän-
tetrafluoroborat (19)

Schwefelwasserstoff wird aus Na₂S und H₃PO₄ dargestellt und über ein Trockenrohr mit Molekularsieb in ein Schlenkrohr, das sich bei -196°C befindet, kondensiert. In einem anderen Schlenkrohr wird etwa 1mmol 1a in 10ml CH₂Cl₂ gelöst und auf -196°C abgekühlt. Beide Schlenkrohre werden miteinander verbunden und evakuiert. Dann wird das Gefäß mit H₂S auf -70° bis -50°C gebracht. Eine halbe Stunde lang kann der Schwefelwasserstoff in das Reaktionsgefäß einkondensieren, dann wird die Verbindung unterbrochen. Das Reaktionsgefäß wird auf -30°C gebracht, wobei bald ein roter Niederschlag ausfällt. Nachdem die Temperatur auf -15°C gestiegen ist, wird abzentrifugiert und der isolierte Niederschlag 6.5h bei -35° bis 0°C getrocknet.

10.1. μ -(N-Benzyledithiocarbimidato)bis(tricarbonylcyclopentadienylmolybdän) (20)

Etwa 0.9mmol 1a werden in 10ml CH_2Cl_2 in situ dargestellt und bei -30°C mit 1.25mmol XI versetzt. Es tritt fast augenblicklich Verfärbung nach rot auf und ein Niederschlag fällt aus. Nach 18h sind 10°C erreicht und es wird abgefrittet. Das Filtrat wird mit 20ml Hexan versetzt, wobei ein Öl ausfällt. Deshalb werden die Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 10ml Et_2O ausgerührt. Es wird erneut abgefrittet und 4h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

10.2. μ -(N-Benzyledithiocarbimidato)bis(tricarbonylcyclopentadienylwolfram) (21)

In eine Lösung von etwa 0.9mmol 1d in 10ml CH_2Cl_2 werden bei -27°C 1.0mmol XI gegeben, wobei sofortige Rotfärbung auftritt. Nach 4h sind -10°C erreicht und es wird abgefrittet. Der grauschwarze Rückstand wird mit dreimal 10ml Et_2O gewaschen, die vereinigten Filtrate werden auf Trockeneis gestellt. Nach 18h wird abgefrittet und der Rückstand 1h im Hochvakuum getrocknet.

10.3. Umsetzung von 1b mit Benzylammonium-N-benzyledithiocarbamat (XIa)

Etwa 0.7mmol 1b werden bei -45°C in 10ml CH_2Cl_2 gelöst und mit etwa 0.8mmol XIa versetzt. Es tritt sofortige Reaktion ein. Nach 1.5h wird abgefrittet, der fast weiße Rückstand mit 10ml Et_2O gewaschen und das Filtrat mit weiteren 10ml Et_2O versetzt. Da kein Niederschlag fällt, wird auf 1/5 eingeeengt

und 20ml Et_2O zugegeben. Der jetzt entstandene Niederschlag wird zentrifugiert und 1h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

11. Aqua(dicarbonyl) (cyclopentadienyl) (triphenylphosphan) - molybdäntetrafluoroborat (22)

Ein Schlenkrohr wird mit 10ml Wasser, ein anderes mit festem 2 gefüllt. Beide Gefäße werden miteinander verbunden und evakuiert. Dann wird 2 auf -38°C gebracht. Nach 19h ist wieder Raumtemperatur erreicht. Die Verbindung zwischen beiden Schlenkrohren wird unterbrochen, das im Reaktionsgefäß stehende Wasser wird abgegossen. Es wird mit zweimal 10ml Hexan gewaschen und das rote Produkt 1h bei 40°C , dann bei 25°C weitere drei Stunden im Hochvakuum getrocknet.

12. Aceton(dicarbonyl) (cyclopentadienyl) (triphenylphosphan) - molybdäntetrafluoroborat (23)

Etwa 0.65mmol 2 werden in ca. 10ml CH_2Cl_2 gelöst und bei -30°C mit 2mmol Aceton versetzt. Nach 2.5h wird die dunkelrote Lösung bei -20°C mit 15ml Hexan versetzt, wobei nach einigen Minuten ein hellroter flockiger Niederschlag ausfällt. Zur Vervollständigung der Fällung wird 15h bei -78°C aufbewahrt. Der Niederschlag wird zentrifugiert und mit 10ml Hexan gewaschen. Es wird 6h im Hochvakuum getrocknet.

13. Umsetzung von 1c mit Schwefelkohlenstoff

0.5mmol 1c werden in situ in 20ml CH_2Cl_2 dargestellt und bei -40°C mit 2.5mmol CS_2 versetzt. Nach 1min fällt ein Niederschlag aus, der nach 3h, wobei eine Temperatur von -10°C erreicht ist, abgefiltriert und bei 25°C 3h im Hochvakuum getrocknet wird.

14. Umsetzung von 1b mit Schwefel

Etwa 1mmol 1b werden in 10ml CH_2Cl_2 bei -45°C mit 1.1mmol S_8 versetzt. Bald fällt ein Niederschlag aus, der nach 5h, wobei -5°C erreicht sind, zentrifugiert und 2h mit CS_2 ausgerührt wird. Nach erneutem Zentrifugieren wird das Produkt 4h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

15.1. Umsetzungen von 2-4 mit den Alkinen PhCCPh, MeCCMe und PhCCH. Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die Tetrafluoroborato-Komplexe 2-4 werden in der Kälte in CH_2Cl_2 gelöst und mit dem Alkin versetzt. Dann wird entweder (28 und 30) auf -196°C gekühlt und das Reaktionsgefäß evakuiert, oder nach Aufsetzen eines Überdruckventils langsam auf 20°C (im Fall von 27 und 30 nur bis auf $+5^\circ$ bzw. -10°C) gebracht. Durch IR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionslösung wird das Ende der Reaktion festgestellt. Nach Fällern mit Ether oder Hexan wird das Produkt isoliert, mit dem Fällungsmittel gewaschen und bei 10^{-2} bis 10^{-3} Torr und 20°C nach Zentrifugieren oder Abfritten getrocknet.

Tab. 15: Experimentelle Daten für die Reaktion mit Alkinen

Verb.	Ansatzgröße		ml	Anfangs-	Dauer	Fällungs-	Umkrist.
	<u>2-4</u>	Alkin	LM	temp. ($^\circ\text{C}$)	(d)	mittel	aus
	(mmol)						
<u>25</u>	0.5	5	10	-30	2	10ml E/ 20°C	C/H 1:1
<u>26</u>	0.6	4	10	-80	7	20ml E/ -78°C	M/E
<u>27</u>	1.16	1.4	10	-35	6	10ml H/ -78°C	-
<u>28</u>	0.5	6	20	-45	5	15ml H/ -78°C	M/E
<u>29</u>	0.5	3.5	10	-30	17	30ml E/ 20°C	M/E 1:2
<u>30</u>	1.25	1.36	15	-50	9	20ml H/ -78°C	-

E=Et₂O H=Hexan C=CHCl₃ M=CH₂Cl₂

15.2. Acetylen(carbonyl) (cyclopentadienyl) (triphenylphosphan)-molybdäntetrafluoroborat (31)

Etwa 0.5mmol 2 werden bei -30°C in 20ml CH_2Cl_2 dargestellt und dann auf -65°C gebracht. Unter ständigem Durchleiten von Acetylen durch die Reaktionslösung wird 50min mit einem Hg-Hochdruckbrenner TQ 150 (Fa. Heraeus, Hanau) bestrahlt, wobei die Temperatur des Kühlbads maximal -54°C erreicht. Die Reaktionslösung verfärbt sich von anfangs blauviolett plötzlich nach braun. Es wird mit 50ml Hexan gefällt, abdekantiert, mit 50ml Hexan gewaschen und bei zunächst -30°C , dann Raumtemperatur 6h im Hochvakuum getrocknet.

15.3. Umsetzung von 2 mit Phenylacetylen bei 20°C

Etwa 1mmol 2 in 10ml CH_2Cl_2 werden mit etwa 1.1mmol Phenylacetylen bei -40°C zwei Stunden gerührt. Anschließend wird auf 20°C gebracht. Nach 2d gibt man 10ml Hexan zu, engt die schwarze Lösung zur Hälfte ein und stellt sie 3d auf Trockeneis. Nur dekantiert man die orangefarbene Lösung vom öligen Niederschlag ab. Der Rückstand wird mit 15ml Hexan verrührt, und der entstandene gelbbraune flockige Niederschlag isoliert, gewaschen und bei 10^{-2} Torr mehrere Stunden getrocknet. Anschließend wird mehrmals mit Toluol extrahiert und der braune Rückstand im Hochvakuum getrocknet.

15.4. Umsetzung von 2 mit Acetylen bei Temperaturen über -28°C

Etwa 1.3mmol 2 in 10ml CH_2Cl_2 werden zwei Tage bei Temperaturen unter -30°C , meist unter -60°C in einer Acetylenatmosphäre gerührt. Die Reaktionslösung bleibt dabei unverändert violett. In der IR-Küvette tritt sofort Verfärbung nach Gelbbraun auf,

sodaß über den Charakter der bei tiefen Temperaturen vorliegenden Spezies keine Aussagen gemacht werden können. Läßt man aber im Laufe von 2h von -33° auf -26°C kommen, verschwindet die violette Farbe schlagartig und eine schmutzig braune Farbe entsteht. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf 20°C scheidet sich an der Glaswand ein schwarzes teerartiges Produkt ab. Durch Zugabe von 30ml Hexan läßt sich ein schwarzer Niederschlag fällen, der isoliert und 3h im Ölpumpenvakuum getrocknet wird.

IR: $\nu(\text{CO}) = 2050\text{m}, 1958\text{vs}, \text{br}, 1876\text{br}$ $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1585\text{ cm}^{-1}$ (Nujol)

$^1\text{H-NMR}$: δ (ppm) : 5.39m, 6.0m, 6.36m, 7.83m (Aceton- d_6)

15.5. Umsetzung von 2 mit Acetylendicarbonsäuredimethylester

1mmol 2 in 20ml CH_2Cl_2 wird bei -45°C mit 1ml $\text{C}_2(\text{COOMe})_2$ versetzt, auf -196°C abgekühlt, und das Reaktionsgefäß evakuiert. Innerhalb von 18d wird die Reaktionstemperatur langsam auf -10°C gesteigert. Die Lösung wird bei -80°C auf 20ml Ether gegossen, der ausgefallene braune Niederschlag wird isoliert und 4h bei 20°C im Hochvakuum getrocknet. Das Produkt erweist sich nach dem IR-Spektrum als fast sauberes $[\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]^+ \text{BF}_4^-$ (11c) ($\nu(\text{CO}) = 2066\text{vs}, 1999\text{m}, 1957\text{vs}$ (cm^{-1} , KBr)). Beim Eindampfen der Lösung erhält man ein braunes Pulver, das nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu 1/3 aus 11c und zu 2/3 aus einer Verbindung besteht, bei der es sich um einen Komplex vom Typ 25 - 31 handeln könnte. Im Gebiet der Methylprotonen sind 5 Signale zu sehen, außerdem sind 2 Gruppen von Phenylsignalen zu erkennen.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.60$ und 5.73ppm (2:1) (CDCl_3)

15.6. Umsetzung von 2 mit 1-diethylaminopropin

Etwa 1mmol 2 wird bei -63°C in 10ml CH_2Cl_2 mit 1.5mmol Me-CC-NEt_2 versetzt. Nach eineinhalb Stunden sind -50°C erreicht. Es wird mit 20ml Hexan gefällt und 18h bei -78°C aufbewahrt. Von dem ausgefallenen schwarzen Öl wird die überstehende Lösung abpipettiert; der Rückstand wird erneut mit 25ml Hexan 1h lang ausgerührt. Es wird abdekantiert und mit 20ml Et_2O versetzt, wobei ein rotbraunes Pulver entsteht. Eine Temperatur von -34°C wird dabei nicht überschritten. Der Niederschlag wird isoliert, zunächst in der Kälte und dann bei 20°C drei Stunden im Hochvakuum getrocknet.

16. Reaktionen von 11 mit Alkinen

Etwa 0.5mmol 11a-c werden in 10ml CH_2Cl_2 mit einem großen Alkin-Überschuß versetzt und im evakuierten Reaktionsgefäß lange Zeit gerührt (vgl. Tab. 6). Nach Ablauf der Reaktionszeit werden die Lösungen IR- und ^{31}P -NMR-spektroskopisch untersucht.

17.1. Umsetzung von 26 mit LiCl

LiCl wird im Hochvakuum bei 220°C getrocknet und mit einer -30°C kalten Lösung von 1.25mmol 26 in 10ml Aceton versetzt. Es bildet sich bald ein oranger Niederschlag unter einer grünen Lösung. Dieser wird nach 7h isoliert und mit zweimal 10ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die Extrakte werden zur Hälfte eingengt und mit dreimal 5ml Aceton ausgerührt. Der Rückstand (34) wird 6.5h im Hochvakuum getrocknet. (Die Aufarbeitung der grünen Lösung ergab keine definierten Produkte).

Analyse: C: 66.74%; H: 4.74%; Cl: 4.75%; O: 3.1%; P: 7.80%; Mo: 12.8%.

17.2. Umsetzung von 31 mit LiCl

Etwa 0.5mmol 31 werden mit einem großen Überschuß an LiCl versetzt und mit 5ml Aceton 5h gerührt. Die anfangs dunkelgrüne Lösung verfärbt sich dabei braunorange und wird von dem beigen Niederschlag abgetrennt. Die Lösung wird zur Trockene eingeeengt und der Rückstand mit Ether verrührt. Das erhaltene ockerfarbene Pulver wird isoliert und 3h im Hochvakuum getrocknet. - Der Niederschlag wird 24h mit 10ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die dabei entstehende orange Lösung wird zur Trockene eingeeengt und 3h im Hochvakuum getrocknet.

17.3. Umsetzung von 29 mit LiCl

LiCl wird im Hochvakuum bei 350°C getrocknet, mit 10ml Aceton versetzt und auf -30°C gekühlt. Nach Zugabe von 1.33mmol 29 wird innerhalb von 24h auf Raumtemperatur gebracht, wobei eine Verfärbung von anfangs purpurviolett nach rotbraun auftritt. Die Lösung wird abgefrittet. Der Rückstand wird mit zweimal 10ml CH_2Cl_2 extrahiert und die vereinigten Extrakte werden zur Trockene eingedampft, ebenso die Reaktionslösung. Die getrockneten Produkte erweisen sich als Gemische und werden deshalb vereinigt, in CH_2Cl_2 aufgenommen und einen Tag bei 55°C gerührt. Das IR-Spektrum der Lösung zeigt dann lediglich die Banden des $\text{cis-CpMo(CO)}_2\text{PEt}_3\text{Cl}$.

$$\nu(\text{CO}) = 1960\text{vs}, 1868\text{s} \quad (\text{cm}^{-1}, \text{CH}_2\text{Cl}_2)$$

18. μ -(η^2 -Acetyl)bis(dicarbonylcyclopentadienylmolybdän)-
tetrafluoroborat (35)

Etwa 1.1mmol 1a in 10ml CH_2Cl_2 werden bei -30°C mit 1.5mmol VIII versetzt und innerhalb von 18h auf Raumtemperatur gebracht. Durch Zugabe von 25ml Hexan läßt sich ein oranger

Niederschlag fällen, der durch Abdekantieren von der überstehenden Lösung getrennt wird. Es werden 20ml CH_2Cl_2 zugegeben. Nach einstündigem Rühren wird die Lösung vom Rückstand abpipettiert und mit Hexan versetzt, bis eine Trübung auftritt. Nach zwei Tagen im Kühlschrank wird der entstandene rote Niederschlag mit der CH_2Cl_2 -unlöslichen Fraktion vereinigt und im Hochvakuum 3.5h getrocknet. Die Reaktionslösung wird mit einem mit Hexan gefüllten Schlenkrohr über eine Brücke verbunden und einige Wochen bei Raumtemperatur stehengelassen. Die dabei sich bildenden Kristalle werden für die Röntgenstrukturanalyse verwendet.

19.1. Umsetzung von 1a mit Pentacarbonylmethylmangan (XII)

Etwa 1.5mmol 1a in 10ml CH_2Cl_2 werden mit 1.5mmol XII bei -40°C versetzt. Innerhalb 17h wird auf 18°C gebracht und der entstandene orange Niederschlag durch Zentrifugieren isoliert. Nach dreimaligem Waschen mit je 20ml Hexan wird drei Stunden im Hochvakuum getrocknet.

19.2. Umsetzung von 1c mit XII

1.4mmol 1c und 1.67mmol XII werden bei -27°C im Festzustand gemischt und mit 10ml CH_2Cl_2 versetzt. Innerhalb 3min fällt ein Niederschlag aus. Nach 11d bei ca. -20°C (Kühltruhe) wird abzentrifugiert, der Rückstand isoliert, mit 15ml Hexan ausgerührt und drei Stunden im Hochvakuum getrocknet:

μ -Hydrido-bis(tricarbonylcyclopentadienylmolybdän)hexafluoroantimonat (37). Die Reaktionslösung wird mit dem Waschhexan vereinigt und auf -78°C gekühlt. Nach einem Tag wird der orange Niederschlag isoliert und aus 25ml CH_2Cl_2 /10ml Hexan bei

Temperaturen unter -30°C umkristallisiert. Das Produkt wird drei Stunden im Hochvakuum getrocknet.

20. Umsetzung von 1a mit Pentacarbonylmethylrhenium(XIII)

Etwa 0.9 mmol 1a in 10 ml CH_2Cl_2 werden bei -30°C mit 1.1 mmol XIII versetzt. Innerhalb 7h wird die Temperatur auf -5°C erhöht. Der entstandene Niederschlag wird zentrifugiert, mit zweimal 10 ml Hexan gewaschen und bei Temperaturen zwischen -10° und 0°C getrocknet: μ -Hydridobis(tricarbonylcyclopentadienylmolybdän)tetrafluoroborat.

$^1\text{H-NMR}$: $\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 6.19\text{ppm}$ (Aceton- d_6)

IR: $\nu(\text{CO}) = 2045\text{vs}, 1970\text{vs}, \text{br}$ (cm^{-1} , Nujol)

Das Zentrifugat wird zur Trockene eingeengt, wobei ein grauweißer Rückstand bleibt. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Untersuchung in CDCl_3 erweist ihn als Gemisch aus VIII ($\delta(\text{C}_5\text{H}_5) = 5.29\text{ppm}$; $\delta(\text{CH}_3) = 0.36\text{ppm}$) und XIII ($\delta(\text{CH}_3) = -0.21\text{ppm}$)

21. Umsetzung von 1c mit Dicarboxylcyclopentadienylmethyl-eisen(X)

1.0 mmol 1c werden in 20 ml CH_2Cl_2 bei -30°C mit 1.1 mmol X versetzt und innerhalb 24h auf Raumtemperatur gebracht.

Der entstandene Niederschlag wird isoliert, mit 3x 25 ml Hexan gewaschen und 3h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Er erweist sich als Gemisch aus Tricarbonylcyclopentadienyleisenhexafluorantimonat ($\nu(\text{CO}) = 2120\text{s}, 2070\text{vs}$) und 37 ($\nu(\text{CO}) = 2040\text{s}, 1975\text{vs}$). Die Reaktionslösung wird 24h weitergerührt und der neu entstandene Niederschlag isoliert, mit dreimal 20 ml Hexan gewaschen und drei Stunden im Hochvakuum getrocknet (38).

Nach weiteren 28h bei Raumtemperatur wird zur Reaktionslösung 30ml Hexan gegeben und auf -30°C gekühlt. Der dabei entstehende Niederschlag wird nach 40min isoliert und 30min im Hochvakuum getrocknet. Er erweist sich als Gemisch aus 38 und 39. Die verbleibende Reaktionslösung enthält ein Gemisch aus VIII und Acetyldicarbonylcyclopentadienyleisen:

$\delta = 5.07$ und 2.53ppm (Aceton- d_6); $\nu(\text{CO}) = 2010\text{s}, 1956\text{s}, 1649\text{m}$ (cm^{-1} , Nujol)

22. Umsetzung von 2 mit X

Etwa 0.5 mmol 2 werden in $10\text{ml CH}_2\text{Cl}_2$ bei -40°C mit 0.65 mmol X versetzt. Bis etwa -10°C ist keine Verfärbung der violetten Lösung zu beobachten, erst dann tritt Farbänderung nach rotbraun auf. Innerhalb 18h wird auf 9°C gebracht und mit 20ml Ether gefällt. Nach 6h bei -78°C wird ein brauner Niederschlag isoliert, der zweimal mit je 10ml Ether gewaschen und dann 90min im Hochvakuum getrocknet wird.

23. μ -Acetyl[O-(tricarbonylcyclopentadienylmolybdän)-C-(dicarbonylcyclopentadienyleisen)]hexafluorantimonat (39)

1.82 mmol Acetyldicarbonylcyclopentadienyleisen (XIV) und 1.73 mmol 1c werden in $10\text{ml CH}_2\text{Cl}_2$ bei -25°C gelöst. Es tritt sofort Rotfärbung ein und ein Niederschlag fällt aus, der nach 90min isoliert wird. Nach dem Waschen mit zweimal 10ml Ether wird 5.5h im Hochvakuum getrocknet (39a). Die vereinigten Waschflüssigkeiten werden zur Reaktionslösung gegeben. Der nach 15h bei -78°C entstehende kristalline rote Niederschlag (39b) wird isoliert und 4h im Hochvakuum getrocknet, wobei ein

gelbes Produkt absublimiert (XIV?)

Aus einer NMR-Lösung von 39b in CD_2Cl_2 fallen nach einigen Tagen rote Kristalle aus, die für eine Röntgenstrukturanalyse verwendet werden.

24. μ -Acetyl[O-(tricarbonylcyclopentadienylmolybdän)-C-(tetracarbonyltriphenylphosphanmangan)]tetrafluoroborat (40)

Etwa 0.9mmol 1a in 10ml CH_2Cl_2 werden bei -35°C mit 0.95mmol Acetyltetracarbonyltriphenylphosphanmangan versetzt. Nach einigen Minuten tritt Verfärbung nach orangebraun ein. Die Reaktionslösung wird nach 2h mit 15ml Hexan versetzt. Das nach 15h bei -78°C entstandene Öl wird isoliert, mit 20ml Hexan nach drei Stunden bei -35° bis -15°C zur Kristallisation gebracht und 2.5h im Hochvakuum getrocknet.

25. (Tricarbonylcyclopentadienylmolybdän) (dicarbonylcyclopentadienylkobalt) tetrafluoroborat (Mo-Co) (41)

0.9mmol 1a und 1mmol Dicarbonylcyclopentadienylkobalt (XVI) werden in 10ml CH_2Cl_2 bei -30°C zur Reaktion gebracht. Nach 4h sind -18°C erreicht und es wird mit 10ml Hexan versetzt. Nach 90min bei -50°C wird der Niederschlag isoliert, mit 20ml Hexan gewaschen und eine Stunde bei -40°C , dann 4h bei Raumtemperatur getrocknet.

26.1. Umsetzung von 1a mit Nickelocen (XVII)

0.9mmol 1a werden bei -30°C in 10ml CH_2Cl_2 mit 1mmol XVII versetzt, wobei in sofortiger Reaktion ein Niederschlag entsteht. Nach 5.5h sind -13°C erreicht und es werden 20ml Hexan

zugegeben. Nach 30min bei -50°C wird der entstandene Niederschlag isoliert, mit 3x 10ml Hexan gewaschen und 7h im Hochvakuum getrocknet (42a).

26.2. Umsetzung von 1b mit XVII

0.6mmol 1b und 0.8mmol XVII in 10ml CH_2Cl_2 reagieren bei -60°C sofort miteinander. Nach 2h ($T = -45^{\circ}\text{C}$) wird zentrifugiert, der entstandene Niederschlag isoliert, mit 15ml Hexan gewaschen und drei Stunden im Hochvakuum getrocknet (42b).

27. Dicarbonyl(cyclopentadienyl)(triphenylphosphan)molybdän-tetraphenylborat (43)

1.1mmol 2 in 10ml CH_2Cl_2 werden bei -30°C mit 1.6mmol, kurz vorher getrocknetem (220°C , Hochvakuum) Natriumtetraphenylborat, in 5ml CH_2Cl_2 suspendiert, versetzt, wobei bald eine Verfärbung eintritt. Nach 22h wird der Niederschlag abgefrittet und mit 20ml Ether gewaschen. Die Filtrate werden auf etwa 3ml eingeeengt und mit 20ml Ether versetzt, wobei ein flockiger purpurvioletter Niederschlag entsteht, der isoliert, mit 2x20ml Hexan gewaschen und 7h im Hochvakuum getrocknet wird.

28. Reaktion von 10 mit Jod

Etwa 0.5mmol 10 werden in 10ml CH_2Cl_2 bei -55°C gelöst und mit einem zweiten Schlenkrohr verbunden, das Jod enthält und leicht erwärmt wird. Das Jod sublimiert auf diese Weise in die Lösung von 10 und färbt sie rot. Nach einer Stunde wird zur Trockene eingeeengt und dreimal mit 10ml Hexan extrahiert. Der unlösliche Rückstand wird 1h im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Tab. 16: Analysendaten (Gef./ber. (%))

Verh.	Summenformel	C	H	N	S
<u>1c</u>	$C_8H_5F_6MoO_3Sb$	20.17 (20.0)	1.43 (1.05)	-	-
<u>2</u>	$C_{25}H_{20}BF_4MoO_2P$, $2CH_2Cl_2$	44.95 (44.1)	3.32 (3.29)	-	-
<u>3</u>	$C_{25}H_{20}BF_4MoO_5P$	48.6 (48.9)	3.95 (3.28)	-	-
<u>4</u>	$C_{13}H_{20}BF_4MoO_2P$	35.85 (37.0)	5.18 (4.78)	-	-
<u>5</u>	$C_{55}H_{45}BF_4OP_3Rh$	63.82 (65.8)	4.62 (4.52)	-	-
<u>6</u>	$C_{55}H_{45}BF_4IrOP_3$	59.30 (60.4)	4.24 (4.15)	-	-
<u>7</u>	$C_{37}H_{32}BF_4IrOP_2$, $2CH_2Cl_2$	45.70 (46.7)	3.48 (3.62)	-	-
<u>11a</u>	$C_{26}H_{20}BF_4MoO_6P$	47.86 (48.6)	3.61 (3.14)	-	-
<u>11b</u>	$C_{14}H_{20}BF_4MoO_3P$	37.68 (37.4)	4.45 (4.48)	-	-
<u>12b</u>	$C_{43}H_{35}BF_4MoO_5P_2$	57.35 (58.9)	4.12 (4.03)	-	-
<u>13</u>	$C_{43}H_{35}BF_4MoO_8P_2$	54.01 (55.9)	3.62 (3.82)	-	-
<u>14</u>	$C_{19}H_{35}BF_4MoO_2P_2$	42.44 (42.3)	6.62 (6.53)	-	-
<u>15</u>	$C_{42}H_{34}B_2F_8Mo_2O_6P_2$	47.35 (47.5)	3.47 (3.23)	-	-
<u>16</u>	$C_{76}H_{64}B_2F_8Mo_2O_4P_4$	57.62 (59.6)	4.43 (4.21)	-	-
<u>17</u>	$C_{27}H_{23}BF_4MoNO_2P$	52.97 (53.4)	4.19 (3.82)	2.18 (2.31)	-
<u>18</u>	$C_{39}H_{35}BF_4IrNO_2P_2$	51.97 (53.6)	4.02 (4.03)	1.64 (1.60)	-
<u>19</u>	$C_8H_7BF_4MoO_3S$	27.22 (26.3)	2.25 (1.93)	-	4.14 (8.76)
<u>20</u>	$C_{24}H_{17}Mo_2NO_6S_2$	43.02 (42.9)	2.96 (2.55)	2.07 (2.09)	8.21 (9.55)
<u>21</u>	$C_{24}H_{17}NO_6S_2W_2$	34.69 (34.0)	2.55 (2.02)	1.67 (1.65)	7.49 (7.55)
<u>22</u>	$C_{25}H_{22}BF_4MoO_3P$	50.13 (51.4)	3.46 (3.80)	-	-
<u>23</u>	$C_{28}H_{25}BF_4MoO_3P$	52.72 (53.9)	4.34 (4.20)	-	-
<u>24b</u>	$C_{34}H_{25}BF_4MoO$	64.78 (64.6)	4.11 (3.99)	-	-
<u>25</u>	$C_{38}H_{30}BF_4MoOP$	62.83 (63.7)	4.15 (4.22)	-	-
<u>26</u>	$C_{28}H_{26}BF_4MoOP$	56.73 (56.8)	4.85 (4.43)	-	-
<u>27</u>	$C_{38}H_{30}BF_4MoO_4P$	57.64 (59.7)	4.45 (3.96)	-	-
<u>28</u>	$C_{26}H_{30}BF_4MoOP$	53.76 (54.6)	5.20 (5.28)	-	-
<u>29</u>	$C_{16}H_{26}BF_4MoOP$	42.84 (42.9)	5.80 (5.85)	-	-
<u>30</u>	$C_{32}H_{26}BF_4MoOP$	58.60 (60.0)	4.08 (4.09)	-	-
<u>31</u>	$C_{26}H_{22}BF_4MoOP$ $1/3 CH_2Cl_2$	53.29 (53.4)	4.11 (3.99)	-(Cl: 4.38 (3.99))	

Tab.16:Fortsetzung

Verb.	Summenformel	C	H	N	S
<u>33</u>	$C_{32}H_{33}BF_4MoNO_2P$	57.04 (56.7)	5.36 (4.91)	1.95 (2.07)	-
<u>37</u>	$C_{16}H_{11}F_6Mo_2O_6Sb$	25.35 (26.4)	1.47 (1.53)	-	-
<u>39a</u>	$C_{17}H_{13}F_6Mo_2O_6Sb$	27.14 (29.1)	1.84 (1.87)	-	-
<u>39b</u>	"	31.23	2.15	-	-
<u>40</u>	$C_{32}H_{23}BF_4MnMoO_8P$	46.84 (47.8)	2.90 (2.88)	-	-
<u>41</u>	$C_{15}H_{10}BCoF_4MoO_5$	34.72 (35.2)	2.13 (1.97)	-	-
<u>42a</u>	$C_{18}H_{15}BF_4MoNiO_3$	42.42 (41.5)	3.19 (2.90)	-	-
<u>42b</u>	$C_{18}H_{15}AsF_6MoNiO_3$	33.34 (32.3)	2.66 (2.26)	-	-
<u>43</u>	$C_{49}H_{40}BMoO_2P$	67.05 (73.7)	4.57 (5.05)	-	-

D.Literaturverzeichnis

- 1) J.A.Davies und F.R.Hartley, Chem. Rev. 81, 79 (1981)
- 2) E.O.Fischer und K.Fichtel, Chem. Ber. 94, 1200 (1961)
- 3) P.L.Watson und R.G.Bergman, J. Amer. Chem. Soc. 102, 2698 (1980,
- 4) M.Bottrill und M.Green, J. Amer. Chem. Soc. 99, 5795 (1977)
- 5) S.R.Allen, P.K.Baker, S.G.Barnes, M.Green, L.Trollope,
L.Manojlovic-Muir und K.W.Muir, J. Chem. Soc. Dalton 1981, 873
- 6) M.Bottrill und M.Green, J. Chem. Soc. Dalton 1977, 2365
- 7) S.-B.Samuels, S.R.Berryhill und M.Rosenblum, J. Organometal.
Chem. 166, C 9 (1979)
- 8) J.Ashley-Smith, B.F.G.Johnson und J.A.Segal, J. Organometal.
Chem. 49, C 38 (1978)
- 9) M.H.Chisholm und H.C.Clark, J. Amer. Chem. Soc. 94, 1532 (1972)
- 10) D.L.Reger, C.J.Coleman und P.J.McElligott, J. Organometal.
Chem. 171, 73 (1979)
- 11) D.L.Reger und C.J.Coleman, Inorg. Chem. 18, 3155 (1979)
- 12) E.K.G.Schmidt und C.H.Thiel, J. Organometal. Chem. 220, 87 (1981)
- 13) a) B.Buß, P.G.Jones, R.Mews, M.Noltemeyer und G.M.Sheldrick,
Angew. Chem. 91, 253 (1979); b) R.Mews und C.-S.Liu, Angew. Chem.,
im Druck; c) R.Mews, Angew. Chem. 87, 669 (1975); d) R.Mews, Angew.
Chem. 89, 53 (1977); e) M.Oltmanns und R.Mews, Z. Nat. 35b, 1324 (1980)
- 14) C.A.Poffenberger und A.Wojcicki, Inorg. Chem. 19, 3795 (1980)
- 15) B.M.Mattson und W.A.G.Graham, Inorg. Chem. 20, 3186 (1981)
- 16) D.Dodd und M.D.Johnson, J. Chem. Soc. (B) 1971, 662
- 17) B.F.Hallam, O.S.Mills und P.L.Pauson, J. Inorg. Nucl. Chem. 1, 313
(1955)
- 18) M.L.H.Green und P.L.I.Nagy, J. Organometal. Chem. 1, 58 (1963)
- 19) J.L.Beauchamp, A.E.Stevens und R.R.Corderman, Pure & Appl.
Chem. 51, 967 (1979)
- 20) D.L.Reger und C.Coleman, J. Organometal. Chem. 131, 153 (1977)
- 21) M.Rosenblum, Acc. Chem. Res. 7, 122 (1974)
- 22) B.D.Dombek und R.J.Angelici, Inorg. Chim. Acta 7, 345 (1973)
- 23) E.C.Johnson, T.J.Meyer und N.Winterton, J. Chem. Soc. Chem. Comm.
1970, 934
- 24) W.E.Williams und F.J.Lalor, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 1329
- 25) W.P.Giering und M.Rosenblum, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1971, 441

- 26) P.F. Boyle und K.M. Nicholas, J. Organometal. Chem. 114, 307 (1976)
- 27) E.O. Fischer und E. Moser, J. Organometal. Chem. 2, 16 (1965)
- 28) B.M. Foxman, P.T. Klemarczyk, R.E. Liptrot und M. Rosenblum,
J. Organometal. Chem. 187, 253 (1980)
- 29) E.K.G. Schmidt und C.H. Thiel, J. Organometal. Chem. 202, 373 (1981)
- 30) M.L.H. Green und R.N. Whiteley, J. Chem. Soc. (A) 1971, 1943
- 31) G. Balavoine, M.L.H. Green und J.P. Sauvage, J. Organometal. Chem.
128, 247 (1977)
- 32) W.E. Silverthorn, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1971, 1310
- 33) J.A. Davies, F.R. Hartley und S.G. Murray, J. Chem. Soc. Dalton
1980, 2246
- 34) J. Peone und L. Vaska, Angew. Chem. 83, 497 (1971)
- 35) L. Vaska und J. Peone, Chem. Abstr. 75, 157736r (1971)
- 36) G.R. Clark, C.A. Reed, W.R. Roper, B.W. Skelton und T.N. Waters,
J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1971, 758
- 37) C.A. Reed und W.R. Roper, J. Chem. Soc. Dalton 1973, 1365
- 38) R.H. Reimann und E. Singleton, J. Chem. Soc. Dalton 1974, 808
- 39) M.R. Snow und F.L. Wimmer, Aust. J. Chem. 29, 2349 (1976)
- 40) R.R. Schrock und J.A. Osborn, J. Amer. Chem. Soc. 93, 2397 (1971)
- 41) R.J. Haines und A.L. Du Preez, J. Organometal. Chem. 84, 357 (1975)
- 42) D.L. Reger und E.C. Culbertson, J. Organometal. Chem. 131, 297 (1977)
- 43) P.M. Treichel und L.D. Rosenhein, Inorg. Chem. 20, 942 (1981)
- 44) R.M. Alcock, F.R. Hartley und D.E. Rogers, J. Chem. Soc. Dalton
1973, 1070
- 45) P.J. Harris, S.A.R. Knox, R.J. McKinney und F.G.A. Stone, J. Chem.
Soc. Dalton 1978, 1009
- 46) A. Albinati, A. Musco, R. Naegeli und L.M. Venzani, Angew. Chem. 93
1018 (1981)
- 47) R.J. Young und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. Dalton 1976, 719
- 48) F.L. Wimmer und M.R. Snow, Aust. J. Chem. 31, 267 (1978)
- 49) R. Hoppenheit, W. Isenberg und R. Mews, Z. Nat. (im Druck)
- 50) G. Hartmann, R. Froböse, R. Mews und G.M. Sheldrick, Z. Nat. (im Druck)
- 51) R. Uson, V. Riera, J. Gimeno, M. Laguna und M.P. Gamasa, J. Chem.
Soc. Dalton 1979, 996
- 52) G.A. Carriedo und V. Riera, J. Organometal. Chem. 205, 371 (1981)
- 53) A. Davison, W. Mc Farlane, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc.
1962, 3653

- 54) T.C.Flood und D.J.Miles, J.Organometal.Chem. 127, 33 (1977)
- 55) S.N.Anderson, C.J.Cooksey, S.G.Holton und M.D.Johnson, J.Amer. Chem.Soc. 102, 2312 (1980)
- 56) a) K.Schlöter, Dissertation, Universität München, 1979; b) W.Beck und K.Schlöter, Z.Nat. 33b, 1214 (1978)
- 57) B.Olgemöller, Dissertation, Universität München, 1979
- 58) W.C.Trögler, J.Amer.Chem.Soc. 101, 6459 (1979)
- 59) K.Richter, E.O.Fischer und C.G.Kreiter, J.Organometal.Chem. 122, 187 (1976)
- 60) K.Raab, B.Olgemöller, K.Schlöter und W.Beck, J.Organometal.Chem. 214, 81 (1981)
- 61) D.K.Dutta und M.M.Singh, Synth.React.Inorg.met.org.Chem. 10, 553 (1980)
- 62) P.Legzdins, R.W.Mitchell, G.L.Rempel, J.D.Ruddick und G.Wilkinson, J.Chem.Soc. (A) 1970, 3322
- 63) K.Isobe, K.Nanjo, Y.Nakamura und S.Kawaguchi, Chem.Lett. 1979, 1193
- 64) F.J.Regina und A.Wojcicki, Inorg.Chem. 19, 3803 (1980)
- 65) D.L.Reger, D.J.Fauth und M.D.Dukes, J.Organometal.Chem. 170, 217 (1979)
- 66) A.Eisenstadt, G.Scharf und B.Fuchs, Tetr.Lett. 1971 (8), 679
- 67) P.M.Treichel und D.A.Komar, Inorg.Chim.Acta 42, 277 (1980)
- 68) A.N.Nesmeyanov, E.G.Perevalova, Yu.T.Struchkov, M.Yu.Antipin, K.I.Grandberg und V.P.Dyadchenko, J.Organometal.Chem. 201, 343 (1980)
- 69) S.G.Barnes und M.Green, J.Chem.Soc.Chem.Comm. 1980, 267
- 70) A.N.Nesmeyanov, E.G.Perevalova und L.I.Leon'eva, Izv.Akad. Nauk SSSR 1977, 2582
- 71) J.L.A.Roustan, J.Y.Merour und A.Forgues, J.Organometal.Chem. 186, C23 (1980)
- 72) J.L.A.Roustan und A.Forgues, J.Organometal.Chem. 184, C13 (1980)
- 73) D.J.Cole-Hamilton, R.J.Young und G.Wilkinson, J.Chem.Soc.Dalton 1976, 1995
- 74) S.M.Boniface, G.R.Clark, T.J.Collins und W.R.Roper, J.Organometal.Chem. 206, 109 (1981)
- 75) C.K.Brown, D.Georgiou und G.Wilkinson, J.Chem.Soc.Dalton 1973, 929
- 76) N.L.H.Green, A.G.Massey, J.T.Moelwyn-Hughes und P.L.I.Nagy, J.Organometal.Chem. 8, 511 (1967)

- 77) M. Pankowsky, B. Demerseman, G. Bouquet und M. Bigorgne, *J. Organometal. Chem.* 35, 155 (1972)
- 78) E. W. Abel und S. P. Tyfield, *Adv. Organometal. Chem.* 8, 117 (1970)
- 79) A. Jungbauer und H. Behrens, *Z. Nat.* 33b, 1083 (1978)
- 80) L. G. Bell und H. H. Brintzinger, *J. Organometal. Chem.* 135, 173 (1977)
- 81) P. M. Treichel, R. L. Shubkin, K. W. Barnett und D. Reichard, *Inorg. Chem.* 5, 1177 (1966)
- 82) R. J. Haines, R. S. Nyholm und M. H. B. Stiddard, *J. Chem. Soc. (A)* 1967, 94
- 83) P. M. Treichel, K. W. Barnett und R. L. Shubkin, *J. Organometal. Chem.* 7, 449 (1967)
- 84) D. Sellmann und E. Kleinschmidt, *J. Organometal. Chem.* 140, 211 (1977)
- 85) J. A. Ferguson und T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 10, 1025 (1971)
- 86) E. O. Fischer und E. Moser, *Z. anorg. allg. Chem.* 342, 156 (1966)
- 87) A. N. Nesmeyanov, L. G. Makarova, V. N. Vinogradova und N. A. Ustynyuk, *Koord. Khim.* 2, 62 (1977)
- 88) H. J. Dauben und L. R. Honnen, *J. Amer. Chem. Soc.* 80, 5570 (1958)
- 89) A. P. Humphries und S. A. R. Knox, *J. Chem. Soc. Dalton* 1975, 1710
- 90) W. -K. Wong, W. Tam und J. A. Gladysz, *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 5440 (1979)
- 91) W. A. Kiel, G. -Y. Lin und J. A. Gladysz, *J. Amer. Chem. Soc.* 102, 3299 (1980)
- 92) A. R. Cutler, *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 604 (1979)
- 93) M. Brookhart und G. O. Nelson, *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 6099 (1977)
- 94) A. Sanders, T. Bauch, C. V. Magatti, C. Lorenc und W. P. Giering, *J. Organometal. Chem.* 107, 359 (1976)
- 95) R. R. Schrock und P. R. Sharp, *J. Amer. Chem. Soc.* 100, 2389 (1978)
- 96) N. C. Deno, N. Friedman, J. D. Hodge, F. P. McKay und G. Saines, *J. Amer. Chem. Soc.* 84, 4713 (1962)
- 97) a) J. R. Sanders, *J. Chem. Soc. Dalton* 1972, 1333; b) J. R. Sanders, *J. Chem. Soc. Dalton* 1973, 743
- 98) E. E. H. Otto und H. H. Brintzinger, *J. Organometal. Chem.* 148, 29 (1978)
- 99) a) P. Legzdins und D. T. Martin, *Inorg. Chem.* 18, 1250 (1979);
b) B. W. Haines und P. Legzdins, *Organometallics* 1, 116 (1982)
- 100) S. J. La Croce, K. P. Menard und A. R. Cutler, *J. Organometal. Chem.* 190, C79 (1980)
- 101) J. R. Sanders, *J. Chem. Soc. Dalton* 1975, 2340
- 102) J. R. Sanders, *J. Chem. Soc. Dalton* 1973, 748
- 103) H. G. Mavfield und W. E. Bull, *J. Chem. Soc. (A)* 1971, 2279

- 104) S.A.Bell, J.C.Lancaster und W.R.McWhinnie, *Inorg.Nucl.Chem. Lett.* 7, 405 (1971)
- 105) G.M.Begun und A.C.Rutenberg, *Inorg.Chem.* 6, 2212 (1967)
- 106) H.C.Clark und R.J.O'Brien, *Proc.Chem.Soc.* 1963, 113
- 107) M.L.H.Green, M.Ishaq und R.N.Whiteley, *J.Chem.Soc. (A)* 1967, 1508
- 108) J.Goubeau und W.Bues, *Z.anorg.allg.Chem.* 268, 221 (1952)
- 109) W.Beck, A.Melnikoff und R.Stahl, *Chem.Ber.* 99, 3721 (1966)
- 110) J.W.Faller und A.S.Anderson, *J.Amer.Chem.Soc.* 92, 5852 (1970)
- 111) A.Sacco, M.Rossi und C.F.Nobile, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* 1966, 589
- 112) H.F.Klein und H.H.Karsch, *Inorg.Chem.* 14, 473 (1975)
- 113) F.Ungvary und L.Marko, *J.Organometal.Chem.* 193, 383 (1980)
- 114) K.v.Werner und W.Beck, *Chem.Ber.* 105, 3947 (1972)
- 115) F.Williams, S.Bhaduri und A.G.Maddock, *J.Chem.Soc.Dalton* 1975, 1958
- 116) L.Malatesta, G.Caglio und M.Angoletta, *J.Chem.Soc.* 1965, 6974
- 117) J.F.Harrod und W.J.Yorke, *Inorg.Chem.* 20, 1156 (1981)
- 118) J.P.Collman, F.D.Vastine und W.R.Roper, *J.Amer.Chem.Soc.* 90, 2282 (1968)
- 119) D.H.Harris, S.A.Keppie und M.F.Lappert, *J.Chem.Soc.Dalton* 1973, 1653
- 120) M.P.Johnson und D.F.Shriver, *J.Amer.Chem.Soc.* 88, 301 (1966)
- 121) A.Nakamura, *J.Organometal.Chem.* 164, 183 (1979)
- 122) J.L.Thomas, *J.Amer.Chem.Soc.* 95, 1838 (1973)
- 123) L.Farrugia und M.L.H.Green, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* 1975, 416
- 124) M.Berry, K.Elmitt und M.L.H.Green, *J.Chem.Soc.Dalton* 1979, 1950
- 125) K.S.Chen, J.Kleinberg und J.A.Landgrebe, *Inorg.Chem.* 12, 2825 (1973)
- 126) S.B.Butts, S.H.Strauss, E.M.Holt, R.E.Stinson, N.W.Alcock und D.F.Shriver, *J.Amer.Chem.Soc.* 102, 5093 (1980)
- 127) W.D.Jones, J.M.Huggins und R.G.Bergman, *J.Amer.Chem.Soc.* 103, 4415 (1981)
- 128) K.Schlöter, unveröffentlichte Ergebnisse
- 129) M.J.Nolte und R.H.Reimann, *J.Chem.Soc.Dalton* 1978, 932
- 130) B.N.Storhoff und H.C.Lewis jr., *Coord.Chem.Rev.* 23, 1 (1977)
- 131) W.D.Jones und R.G.Bergman, *J.Amer.Chem.Soc.* 101, 5447 (1979)
- 132) R.J.Haines, R.S.Nyholm und M.H.B.Stiddard, *J.Chem.Soc. (A)* 1968, 43
- 133) S.Fadel, K.Weidenhammer und M.L.Ziegler, *Z.anorg.allg.Chem.* 453, 98 (1979)
- 134) E.E.Isaacs und W.A.G.Graham, *J.Organometal.Chem.* 120, 407 (1976)

- 135) R.B.King, K.H.Panell, C.A.Eggers und L.W.Houk, *Inorg.Chem.* 7, 2353 (1968)
- 136) A.R.Manning, *J.Chem.Soc. (A)* 1967, 1984
- 137) W.Danzer, W.P.Fehlhammer, A.T.Liu, G.Thiel und W.Beck, *Chem.Ber.* 115, 1682 (1982)
- 138) D.J.Miller und M.Rakowsky DuBois, *J.Amer.Chem.Soc.* 102, 4925 (1980)
- 139) a) H.Brunner und J.Wachter, *J.Organometal.Chem.* 175, 285 (1979);
b) H.Brunner, Th.Burgemeister und J.Wachter, *Chem.Ber.* 108, 3349 (1975)
- 140) M.R.Snow und F.L.Wimmer, *Inorg.Chim.Acta* 44, L 189 (1980)
- 141) P.V.Yanoff, *Coord.Chem.Rev.* 23, 183 (1977)
- 142) P.S.Butler und A.E.Fenster, *J.Organometal.Chem.* 66, 161 (1974)
- 143) H.Brunner, W.Meier und J.Wachter, *J.Organometal.Chem.* 210, C23 (1981)
- 144) N.J.Coville und M.O.Albers, *J.Organometal.Chem.* 172, C1 (1979)
- 145) M.I.Bruce und F.S.Wong, *J.Organometal.Chem.* 210, C5 (1981)
- 146) M.D.Curtis und W.H.Butler, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* 1980, 998
- 147) M.Rakowsky DuBois, D.L.DuBois, M.C.VanDerveer und R.C.Haltiwanger, *Inorg.Chem.* 20, 3064 (1981)
- 148) H.Köpf und S.K.S.Hazari, *Z.anorg.allg.Chem.* 426, 49 (1976)
- 149) H.Werner und B.Juthani, *Z.anorg.allg.Chem.* 473, 107 (1981)
- 150) S.Otsuka und A.Nakamura, *Adv.Organometal.Chem.* 14, 247 (1976)
- 151) I.Wender und P.Pino, *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol.1, Interscience Publishers, 1968
- 152) a) J.L.Davidson, M.Green, J.Z.Nyathi, F.G.A.Stone und A.J.Welch, *J.Chem.Soc.Dalton* 1977, 2246; b) J.W.Faller und H.H.Murray, *J.Organometal.Chem.* 172, 171 (1979); c) J.L.Davidson, M.Green, D.W.A.Sharp, F.G.A.Stone und A.J.Welch, *J.Chem.Soc.Chem.Comm.* 1974, 706
- 153) D.P.Tate, J.M.Augl, W.M.Ritchey, B.L.Ross und J.G.Grasselli, *J.Amer.Chem.Soc.* 86, 3261 (1964)
- 154) D.L.Reger und P.J.McElligott, *J.Amer.Chem.Soc.* 102, 5923 (1980)
- 155) M.Green, N.C.Norman und A.G.Orpen, *J.Amer.Chem.Soc.* 103, 1269 (1981)
- 156) a) N.E.Kolobova, V.V.Skripkin und T.V.Rozantseva, *Izv.Akad. Nauk SSSR* 1979, 2393; b) N.Ye.Kolobova, V.V.Skripkin, G.G.Alexandrov und Yu.T.Struchkov, *J.Organometal.Chem.* 169, 293 (1979)

- 157) A.B. Antonova, N.E. Kolobova, P.V. Petrovsky, B.V. Lokshin und N.S. Obezyuk, *J. Organometal. Chem.* 137, 55 (1977)
- 158) A. Davison und J.P. Solar, *J. Organometal. Chem.* 155, C8 (1978)
- 159) M.I. Bruce und R.C. Wallis, *Aust. J. Chem.* 32, 1471 (1979)
- 160) N.E. Kolobova, V.V. Skripkin, T.V. Rozantseva, Yu. T. Struchkov, G.G. Aleksandrov und V.G. Andrianov, *J. Organometal. Chem.* 218, 351 (1981)
- 161) R.H. Walter und B.F.G. Johnson, *J. Chem. Soc. Dalton* 1978, 381
- 162) M.F. Farona, P.A. Lofgren und P.S. Woon, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1974, 246
- 163) a) D.L. Reger und C.J. Goleman, *Inorg. Chem.* 18, 3270 (1979);
b) M.L.H. Green, J. Knight und J.A. Segal, *J. Chem. Soc. Dalton* 1977, 2189
- 164) M. Herberhold, H. Alt und C.G. Kreiter, *J. Organometal. Chem.* 42, 413 (1972)
- 165) B.E.R. Schilling, R. Hoffmann und J.W. Faller, *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 592 (1979)
- 166) L. Ricard, R. Weiss, W.E. Newton, G.J. -J. Chen und J.W. McDonald, *J. Amer. Chem. Soc.* 100, 1318 (1978)
- 167) H.G. Alt, Habilitation, Universität Bayreuth, 1980
- 168) B.C. Ward und J.L. Templeton, *J. Amer. Chem. Soc.* 102, 1532 (1980)
- 169) P.M. Maitlis und A. Efraty, *J. Organometal. Chem.* 4, 172 (1965)
- 170) J.C. Smart und C.J. Curtis, *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 3518 (1977)
- 171) J.C. Smart und C.J. Curtis, *Inorg. Chem.* 17, 3290 (1978)
- 172) M. Berry, N.J. Cooper, M.L.H. Green und S.J. Simpson, *J. Chem. Soc. Dalton* 1980, 29
- 173) M.R. Churchill und P.H. Bird, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1967, 746
- 174) C.P. Casey, P.J. Fagan und W.H. Miles, *J. Amer. Chem. Soc.* 104, 1134 (1982)
- 175) G.M. Dawkins, M. Green, A.G. Orpen und F.G.A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* 1982, 41
- 176) M.B. Hursthouse, R.A. Jones, K.M.A. Malik und G. Wilkinson, *J. Amer. Chem. Soc.* 101, 4128 (1979)
- 177) V.A. Herrmann, J. Plank, D. Riedel, M.L. Ziegler, K. Weidenhammer, E. Giggolz und B. Falbach, *J. Amer. Chem. Soc.* 103, 63 (1981)
- 178) R.B. Calvert und J.R. Shapley, *J. Amer. Chem. Soc.* 99, 5225 (1977)
- 179) H.G. Alt, *J. Organometal. Chem.* 124, 167 (1977)

- 180) C.P. Casey, C.R. Cyr und R.A. Boggs, Synth. React. Inorg. met.-org. Chem. 2, 249 (1973)
- 181) P.M. Treichel und K.P. Wagner, J. Organometal. Chem. 88, 199 (1975)
- 182) J.M. Manriquez, P.J. Fagan, T.J. Marks, C.S. Day und V.W. Day, J. Amer. Chem. Soc. 100, 7112 (1978)
- 183) G. Fachinetti, C. Floriani, F. Marchetti, und S. Merlino, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1976, 522
- 184) H. Brunner, J. Wachter, I. Bernal und M. Creswick, Angew. Chem. 91, 920 (1979)
- 185) E.C. Guzman, G. Wilkinson, J.L. Atwood, R.D. Rogers, W.E. Hunter und M.J. Zaworotko, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1978, 465
- 186) R.D. Adams, D.A. Katahira und Li-Wu Yang, Organometallics 1, 231 (1982)
- 187) M.R. Churchill und H.J. Wasserman, Inorg. Chem. 21, 226 (1982)
- 188) R.J. Klingler, W.M. Butler und M.D. Curtis, J. Amer. Chem. Soc. 100, 5034 (1978)
- 189) F.C. Wilson und D.P. Shoemaker, J. Chem. Phys. 27, 809 (1957)
- 190) K. Raab, persönliche Mitteilung
- 191) A.E. Stevens und J.L. Beauchamp, J. Amer. Chem. Soc. 101, 6449 (1979)
- 192) P.W. Jolly und R. Pettit, J. Amer. Chem. Soc. 88, 5044 (1966)
- 193) H. Werner, A. Kühn und D.J. Tune, Chem. Ber. 110, 1763 (1977)
- 194) P.T. Wolczanski und J.E. Bercaw, Acc. Chem. Res. 13, 121 (1980)
- 195) P.F. Lindley und O.S. Mills, J. Chem. Soc. (A) 1969, 1279
- 196) D.J. Cook, J.L. Dawes und R.D.W. Kemmitt, J. Chem. Soc. (A) 1967, 1547
- 197) A.A. Pasynskii, Yu.V. Skripkin, I.L. Eremenko, V.T. Kalinnikov, G.G. Aleksandrov, V.G. Andrianov und Yu.T. Struchkov, J. Organometal. Chem. 165, 49 (1979)
- 198) M.F. Lappert und A.R. Sanger, J. Chem. Soc. (A) 1971, 1314
- 199) A. Efraty, J. Organometal. Chem. 57, 1 (1973)
- 200) G. Wilkinson, P.L. Pauson und F.A. Cotton, J. Amer. Chem. Soc. 76, 1970 (1954)
- 201) a) R.R. Schrock und J.A. Osborn, Inorg. Chem. 9, 2339 (1970);
b) G.J. Kruger, A.L. duPreez und R.J. Haines, J. Chem. Soc. Dalton 1974, 1302
- 202) J.N. Cooper und R.E. Powell, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1590 (1963)
- 203) A.N. Nesmeyanov, L.G. Makarova und N.A. Ustynyuk, J. Organometal. Chem. 23, 517 (1970)

- 204) G. Boxhoorn, D. J. Stufkens und A. Oostam, J. Chem. Soc. Dalton 1980, 1328
- 205) R. B. King, Organometallic Syntheses, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965; a) S. 156; b) S. 145; c) S. 151; d) S. 147; e) S. 71
- 206) P. Kalck, R. Pince, R. Poilblanc und J. Roussel, J. Organometal. Chem. 24, 445 (1970)
- 207) A. Bainbridge, P. J. Craig und M. Green, J. Chem. Soc. (A) 1968, 2715
- 208) W. F. Edgell und J. Lyford IV, Inorg. Chem. 2, 1932 (1970)
- 209) Inorg. Synthesis: a) II, 240 und V, 192; b) XV, 59; c) XIII, 126
- 210) W. Hieber und E. Lindner, Chem. Ber. 94, 1417 (1961)
- 211) M. L. H. Green und P. J. Knowles, J. Chem. Soc. Perkin I, 1973, 989
- 212) M. L. H. Green, L. Pratt und G. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1958, 3916
- 213) J. S. Plotkin und S. G. Shore, Inorg. Chem. 20, 284 (1981)
- 214) R. B. King, J. Amer. Chem. Soc. 85, 1918 (1963)
- 215) K. Noack, M. Ruch und F. Calderazzo, Inorg. Chem. 7, 345 (1968)
- 216) R. A. Friedel, I. Wender, S. L. Shufler und H. W. Sternberg, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3951 (1955)
- 217) S. La Croce und A. R. Cutler, J. Amer. Chem. Soc. 104, 2314 (1982)

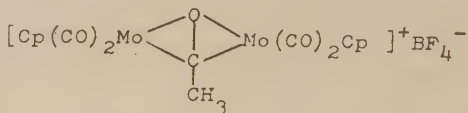
E. Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden Synthese und Reaktivität einiger metallorganischer Verbindungen mit schwach koordinierten Anionen (BF_4^- , AsF_6^- und SbF_6^-) beschrieben.

Durch Umsetzung von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$ mit Ph_3CAsF_6 und Ph_3CSbF_6 lassen sich die Komplexe $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{FEF}_5$ mit koordiniertem AsF_6^- und SbF_6^- erhalten. Die Koordination läßt sich im IR-Spektrum anhand der Aufspaltung der $\nu(\text{E-F})$ -Banden nachweisen.

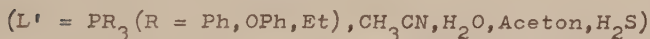
Trityltetrafluoroborat reagiert auch mit den Hydridokomplexen $\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{LH}$ ($\text{L}=\text{PPh}_3, \text{P}(\text{OPh})_3, \text{PEt}_3$), $\text{HCo}(\text{CO})_3\text{L}$ ($\text{L}=\text{CO}, \text{PPh}_3$), $\text{M}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3\text{H}$ ($\text{M}=\text{Rh}, \text{Ir}$), $\text{H}_3\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$, Cp_2WH_2 und Cp_2ReH . Dabei entstehen aber nur im Fall der Molybdän-Komplexe und des $\text{H}_3\text{Ir}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ Produkte, die koordiniertes BF_4^- enthalten. Die Kobalthydride reagieren unter Disproportionierung zu $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{L}]_2$ und Co^{2+} , die übrigen Produkte scheinen salzartigen Charakter zu haben.

Setzt man die Methylkomplexe $\text{CpM}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ ($\text{M}=\text{Mo}, \text{W}$) bzw. $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ mit Ph_3CBF_4 um, so lassen sich zwar Hinweise auf eine Methylabstraktion finden (Bildung von Ph_3CCH_3), die metallorganischen Produkte sind aber Gemische. Dies wird auf die lange Reaktionszeit zurückgeführt, die zur Zersetzung der erwarteten BF_4^- -Komplexe und Reaktion dieser Verbindungen mit den noch unumgesetzten Methylverbindungen führt. So entsteht aus $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ unter anderem auch



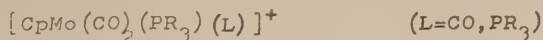
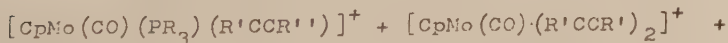
das auch durch Reaktion von $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$ mit $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ erhalten werden kann.

Die Reaktion der Tetrafluoroborato-Komplexe $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{L})\text{FBF}_3$ mit verschiedenen N,P,O und S-Donorliganden führte in der Regel zu den erwarteten Substitutionsprodukten:



Die zweizähligen Liganden $\text{Ph}_2\text{P}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{PPh}_2$ und $\text{PhCH}_2\text{NHCS}_2^-$ ergaben zweikernige Komplexe. Aus dem Dithiocarbamat-Komplex entsteht unter HBF_4 -Abspaltung eine neutrale Dithiocarbimidato-Verbindung.

Durch Umsetzung der Alkine PhCCPh , MeCCMe , PhCCH , HCCH , und MeCCNet_2 mit $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{FBF}_3$ konnte eine Reihe von Mono(alkin)-Komplexen $[\text{CpMo}(\text{CO})(\text{PR}_3)(\text{R}'\text{CCR}')^+]^+ \text{BF}_4^-$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{OPh}, \text{Et}$; $\text{R}', \text{R}'' = \text{Ph}, \text{Me}, \text{H}$) und $[\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{PPh}_3(\text{MeCCNet}_2)]^+ \text{BF}_4^-$ und Bis(alkin)-Komplexen $[\text{CpMo}(\text{CO})(\text{RCCR})_2]^+ \text{BF}_4^-$ ($\text{R} = \text{Ph}, \text{Me}$) erhalten werden. Bei höheren Temperaturen entstehen mit PhCCH und HCCH weitere Produkte, bei denen es sich um Vinyliden-Komplexe $[\text{CpMo}(\text{CO})_n(\text{PPh}_3)(\text{C}=\text{CHR})]^+ \text{BF}_4^-$ handeln kann. Daneben entstehen Ligandenübertragungsprodukte aus der Reaktion von freigesetztem CO und PR_3 mit noch unumgesetztem $\text{CpMo}(\text{CO})_2(\text{PR}_3)\text{FBF}_3$.



Die so erhaltenen Alkin-Komplexe zeigen beim Verreiben mit KBr im IR-Spektrum teilweise eine bathochrome Verschiebung der $\nu(\text{CO})$ -Banden um mehr als 100cm^{-1} . Durch Reaktion von $[\text{CpMo}(\text{CO})(\text{PPh}_3)(\text{MeCCMe})]^+\text{BF}_4^-$ mit LiCl in Aceton konnte ein Produkt erhalten werden, das ebenfalls eine solche bathochrome Verschiebung zeigt, laut NMR-Spektrum aber weder den C_5H_5 -noch den Alkinliganden enthält. Die Natur dieses Produktes konnte bisher noch nicht geklärt werden.

Wie bereits erwähnt, reagiert $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$ mit $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ zu dem η^2 -acetyl-verbrückten Komplex $[(\text{CpMo}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-CH}_3\text{CO})]^+\text{BF}_4^-$. Setzt man mit der Manganverbindung $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{CH}_3$ um, so werden u.a. $[(\text{CpMo}(\text{CO})_3)_2\text{H}]^+$, $\text{Mn}(\text{CO})_5\text{FBF}_3$ und wahrscheinlich wieder obiger acetylverbrückte Komplex erhalten. Die Struktur dieser Verbindung wurde durch Röntgenstrukturanalyse gesichert. Bei der Reaktion mit $\text{Re}(\text{CO})_5\text{CH}_3$ konnte $[(\text{CpMo}(\text{CO})_3)_2\text{H}]^+$ und $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$ identifiziert werden. Die Umsetzung mit der Eisenverbindung $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ führte unter anderem zu $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{CH}_3$, $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{COCH}_3$ und $[\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{C}(\text{CH}_3)\text{O-Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}]^+$. Letztere Verbindung kann auch durch Reaktion von $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{COCH}_3$ mit $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$ erhalten werden. Eine Röntgenstrukturanalyse dieser Verbindung ist zur Zeit in Bearbeitung, die bisherigen Ergebnisse stimmen mit obiger Formulierung überein. Auch die Umsetzung mit $\text{Mn}(\text{CO})_4\text{PPh}_3\text{COCH}_3$ führt zu einem zweikernigen O-koordinierten Acetyl-Komplex. Setzt man $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{FBF}_3$ mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ oder Nickelocen um, so werden die erwarteten Substitutionsprodukte $[\text{Cp}(\text{CO})_3\text{Mo-ML}_n]^+$ ($\text{ML}_n = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Co}, \text{NiCp}_2$) erhalten.

Lebenslauf

Karlheinz Sünkel, geb.am 2.10.1955

in München

Eltern

Otto Sünkel

Gertrud Sünkel,geb.Tholl

Ausbildung

1961-1964 Volksschule in München und

Fürstenfeldbruck

1965-1974 Gymnasium in Fürstenfeldbruck

ab WS 74/75

Chemiestudium an der Universität München

April 1977

Diplomchemikervorprüfung

Oktober 1978

Diplomchemikerhauptprüfung

August 1979

Abschluß der Diplomarbeit bei Prof.Dr.W.Beck

ab Oktober 1979

Doktorarbeit am Institut für Anorganische

Chemie der Universität München bei

Prof.Dr.W.Beck

ab November 1979

vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft

